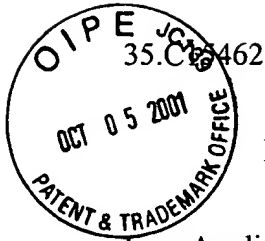


#3  
Priority Paper  
- 1-STEP  
11-21-01



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:	)	
KIYOTAKA WASA, ET AL.	)	Examiner: Not Yet Assigned
Application No.: 09/880,757	)	Group Art Unit: 2812
Filed: June 15, 2001	)	
For: STRUCTURE OF	)	
PIEZOELECTRIC ELEMENT	)	
AND LIQUID DISCHARGE	)	
RECORDING HEAD, AND	)	
METHOD OF MANUFACTURE	)	
THEREOF	)	October 4, 2001

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

Applicants hereby claim priority under the International Convention and all rights to which they are entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese

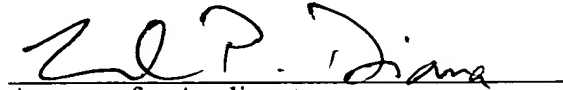
Priority Application:

2000-185795, filed on June 21, 2000.

A certified copy of the priority document is enclosed.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

  
Attorney for Applicants

Registration No. 29, 296

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200

NY\_MAIN 205374 v 1

CP0 15462 VS /kh

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-185795

出 願 人

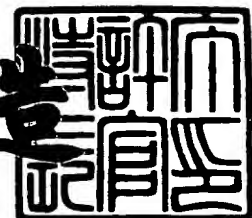
Applicant(s):

キャノン株式会社、  
和佐 清孝

2001年 7月 3日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3062254

【書類名】 特許願

【整理番号】 4252019

【提出日】 平成12年 6月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41J 2/045  
B41J 2/16

【発明の名称】 圧電素子構造および液体噴射記録ヘッドとその製造方法

【請求項の数】 29

【発明者】

    【住所又は居所】 奈良県奈良市千代ヶ丘2丁目7番地の27

    【氏名】 和佐 清孝

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 海野 章

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 松田 堅義

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 福井 哲朗

【特許出願人】

    【識別番号】 000001007

    【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

    【代表者】 御手洗 富士夫

【特許出願人】

    【識別番号】 500020623

【氏名又は名称】 和佐 清孝

【代理人】

【識別番号】 100095991

【弁理士】

【氏名又は名称】 阪本 善朗

【電話番号】 03-5685-6311

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 020330

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704673

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 圧電素子構造および液体噴射記録ヘッドとその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持基体と該支持基体上に支持された圧電膜からなり、前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成された第 1 層とジルコニウムを有する第 2 層とを含み、さらに、該圧電膜の薄膜形成時の温度を 5 0 0 ℃ 以上とし、しかも薄膜形成時の温度から少なくとも 4 5 0 ℃ までの間を 3 0 ℃ / m i n 以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする圧電素子構造。

【請求項 2】 前記第 1 層がジルコニウムを有していないことを特徴とする請求項 1 記載の圧電素子構造。

【請求項 3】 前記第 1 層と前記第 2 層との間にジルコニウム濃度が傾斜的に増加する中間層が介在していることを特徴とする請求項 2 記載の圧電素子構造。

【請求項 4】 前記第 1 層のジルコニウム含有量が前記第 2 層のジルコニウム含有量に比較して少ないことを特徴とする請求項 1 記載の圧電素子構造。

【請求項 5】 液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタンおよびジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、

前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成されたジルコニウムを有していない第 1 層とジルコニウムを有する第 2 層とを含んでなり、該圧電膜の薄膜形成時の温度を 5 0 0 ℃ 以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも 4 5 0 ℃ までの間を 3 0 ℃ / m i n 以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする液体噴射記録ヘッド。

【請求項 6】 液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタンおよびジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記

圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、

前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成された第1層と第2層とを含んでなり、前記第1層のジルコニウムの含有量が前記第2層のジルコニウムの含有量に比較して少なく、該圧電膜の薄膜形成時の温度を500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする液体噴射記録ヘッド。

【請求項7】 液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタンおよびジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、

前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成されたジルコニウムを有していない第1層とジルコニウム濃度が傾斜的に増加する中間層とジルコニウムを有する第2層とを含んでなり、該圧電膜の薄膜形成時の温度を500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする液体噴射記録ヘッド。

【請求項8】 前記第2層におけるジルコニウム／チタン比が、30／70以上70／30以下に設定されていることを特徴とする請求項5ないし7のいずれか1項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項9】 前記圧電膜が単一配向結晶あるいは単結晶であることを特徴とする請求項5ないし8のいずれか1項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項10】 前記圧電膜が(100)方向に配向して形成されていることを特徴とする請求項5ないし9のいずれか1項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項11】 前記圧電膜が(111)方向に配向し、その際、前記電極は櫛形あるいは全面に形成されていることを特徴とする請求項5ないし9のいずれか1項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 1 2】 前記圧電膜が、 $10\ \mu\text{m}$ 以下の厚さに形成されている請求項 5 ないし 1 1 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 1 3】 前記圧電膜が、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $4\ \mu\text{m}$ 以下の厚さに形成されている請求項 5 ないし 1 1 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 1 4】 前記圧電膜の第 1 層が $30\ \text{nm}$ 以上 $100\ \text{nm}$ 以下の厚さに形成されている請求項 1 2 または 1 3 記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 1 5】 前記圧電振動部がさらに振動板を備えていることを特徴とする請求項 5 ないし 1 4 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 1 6】 前記振動板が、ニッケル、クロム、アルミニウム、チタン、ジルコンおよびそれらの酸化物や窒化物、シリコン、シリコン酸化物、高分子有機物、YSZ からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの材料あるいはそれらの積層体からなることを特徴とする請求項 1 5 記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 1 7】 前記振動板が、圧力室を構成する本体部基板の上部にイオン注入により振動板特性を持たせ形成されていることを特徴とする請求項 1 5 記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 1 8】 前記振動板がシリコン単結晶基板上にエピタキシャル成長して形成されていることを特徴とした請求項 1 5 記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 1 9】 前記圧電膜の第 2 層が、ニオブおよびスズ、マンガンを含み反強誘電性を有することを特徴とする請求項 5 ないし 1 8 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 2 0】 前記圧電膜の両側に設けられた電極層が、白金、イリジウムまたは導電酸化物、導電窒化物で形成されていることを特徴とする請求項 5 ないし 1 9 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 2 1】 前記本体部は、複数の液吐出口と各液吐出口にそれぞれ対応して設けられた複数の圧力室を有し、前記圧電膜の両側に設けられた電極のうち少なくとも一方の電極を前記圧力室に対応するように分離して設けることにより各圧力室に対応した圧電振動部を構成することを特徴とする請求項 5 ないし 2 0 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 2 2】 前記圧電膜を前記圧力室に対応するように分離して設け、



一方の電極を前記分離された各圧電膜上に形成することを特徴とする請求項 2 1 記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 2 3】 前記圧電振動部は、その周辺部が圧力室の周辺部と、接着剤等を介さずに直接接合されていることを特徴とする請求項 5 ないし 2 2 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 2 4】 液吐出口と該液吐出口に接続されかつ一部に開口部が形成された圧力室とを有する本体部と、前記開口部を塞ぐように設けられた圧電振動部とを備えた液体噴射記録ヘッドの製造方法であって、基板上に振動板および電極を形成する工程と、該電極基板上に鉛およびチタンを含むペロプスカイト構造を有する第 1 層を形成しそして該第 1 層上にジルコニウムと鉛およびチタンとを含むペロプスカイト構造を有する第 2 層を形成する際に、その薄膜形成時の温度を 5 0 0℃以上とし、しかも薄膜形成時の温度から少なくとも 4 5 0℃までの間を 3 0℃/m i n 以上の冷却速度で急速冷却することにより、前記第 1 層と第 2 層を含む圧電膜を形成する工程と、該圧電膜成膜後に圧力室に応じて該圧電膜を分離する分離工程と、上部の電極を形成するとともに分離された前記圧電膜に対応して圧力室を形成する工程と、液吐出口が形成されたノズルプレートを接合する接合工程とからなり、前記圧電膜を形成する工程において、前記第 1 層をジルコニウムを含まないように、または、前記第 2 層に比較してジルコニウムの量が少なくなるように形成することを特徴とする液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項 2 5】 液吐出口と該液吐出口に接続されかつ一部に開口部が形成された圧力室とを有する本体部と、前記開口部を塞ぐように設けられた圧電振動部とを備えた液体噴射記録ヘッドの製造方法であって、支持基板上に鉛およびチタンを含むペロプスカイト構造を有する第 1 層を形成しそして該第 1 層上にジルコニウムと鉛およびチタンとを含むペロプスカイト構造を有する第 2 層を形成する際に、その薄膜形成時の温度を 5 0 0℃以上とし、しかも薄膜形成時の温度から少なくとも 4 5 0℃までの間を 3 0℃/m i n 以上の冷却速度で急速冷却して前記第 1 層と第 2 層を含む圧電膜を形成するとともに、前記支持基板上に前記圧電膜を有する圧電振動部を形成する工程と、前記本体部の前記開口部の周辺部と前記圧電振動部の周辺部とを接着剤を用いずに対向させて接合する工程と、接合

後に前記支持基板を除去する工程とを含み、前記圧電振動部を形成する工程において、前記第 1 層をジルコニウムを含まないように、または、前記第 2 層に比較してジルコニウムの量が少なくなるように形成することを特徴とする液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項 2 6】 前記第 1 層、第 2 層、振動板および電極を全て、スパッタリングまたは C V D 法等の気相法により形成することを特徴とする請求項 2 5 記載の液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項 2 7】 請求項 2 6 におけるスパッタリングを行う装置は、急速冷却が可能な空冷設備あるいはあるいは水冷等の強制的に冷却速度を上げることを可能にした設備が備わっていることを特徴とした液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項 2 8】 前記基板としてシリコン基板を用い、前記基板を塩酸と硝酸の混酸を用いたエッチングにより除去し内部を圧力室とすることを特徴とする請求項 2 4 ないし 2 7 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項 2 9】 前記基板をフッ酸系溶液または水酸化カリウム溶液を用いてエッチングにより除去することを特徴とする請求項 2 8 記載の液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録装置に使用される液体噴射記録ヘッドおよびその製造方法、並びに液体噴射記録ヘッド等に用いられる圧電素子構造に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、パソコンなどの印刷装置としてインクジェット記録装置を用いたプリンタは、印字性能がよく取り扱いが簡単でかつ低コストなどの理由から広く普及している。このインクジェット記録装置には、熱エネルギーによってインク等の記録液中に気泡を発生させ、その気泡による圧力波により液滴を吐出させるもの、

静電力により液滴を吸引吐出させるもの、圧電素子のような振動子による圧力波を利用して液滴を吐出させるもの等、種々の方式がある。

#### 【0 0 0 3】

一般に、圧電素子を用いたものは、例えば、記録液供給室に連通した圧力室とその圧力室に連通した液吐出口とを備え、その圧力室に圧電素子が接合された振動板が設けられて構成されている。このような構成において、圧電素子に所定の電圧を印加して圧電素子を伸縮させることにより、たわみ振動を起こさせて圧力室内の記録液を圧縮することにより液吐出口から液滴を吐出させる。現在カラーのインクジェット記録装置が普及してきたが、その印字性能の向上、特に高解像度化および高速印字、さらには記録ヘッドの長尺化が求められている。そのため、記録ヘッドを微細化したマルチノズルヘッド構造を用いて高解像度および高速印字を実現することが試みられている。記録ヘッドを微細化するためには、記録液を吐出させるための圧電素子を小型化することが必要になる。さらには、全体のプロセスを一貫した半導体成膜プロセスで完結することが、低コストで精度の高い長尺の記録ヘッドを提供することができる。

#### 【0 0 0 4】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この圧電素子の圧電膜は、 $PbO$ 、 $ZrO_2$  および  $TiO_2$  の粉末をシート状に成型加工した後、焼成することにより形成する方法が採用されていたことから、圧電膜を例えば  $10\mu m$  以下に薄く形成することが困難であった。このように、圧電膜を微細に加工することが困難であり、圧電素子を小型化することが困難であった。また、このように粉末を焼成することにより形成された圧電膜は、その厚さが薄くなるにしたがって、結晶粒界の影響が無視できないようになり、良好な圧電特性を得ることができなかった。その結果、粉末を焼成することにより形成された圧電膜は、 $10\mu m$  以下になると記録液を吐出させるための十分な圧電特性を得ることができないという問題点があった。このため、十分な記録液の吐出に必要な特性を有する小型の記録ヘッドをこれまで実現することができなかった。

#### 【0 0 0 5】

さらには、これらの粉末シートは、1000℃以上の高温で、セラミックス等の振動板や構造部材の上に同時に焼成して密度の高いセラミックスを得るために、収縮による寸法変化を無視できない。したがって、サイズに関してはおのずから限界があり、現状では20  $\mu\text{m}$ が限界であり、多数の液吐出口（ノズル）を配置することが困難となっている。

## 【0006】

また、スパッタ法を用いた半導体プロセスでの微細加工によるインクジェット記録ヘッドの構成とその製造方法は、特開平11-348285公報に提案されている。このインクジェット記録ヘッドは、単結晶のMgO上に白金を配向成膜して、その上にZr層を含まないペロブスカイトの層とPZTの層の積層体とすることを特徴としている。ところで、本発明者等の一人が、和佐清孝・早川茂共著「スパッタ技術」（1992-9-20，共立出版発行）において、P. 144～146等に詳細を記述するように、PZTのようなZrを含む圧電体を成膜する場合、Zrが基板に優先的に析出してしまうために、あらかじめZrを含まなくしかも格子定数の大きく異ならない例えばPbTiO<sub>3</sub>やPLTを成膜した後に、PZT、PLZTを成膜するか、あるいは、途中で漸増工程を導入して順次PLTからPZT等の膜に変えていく方法が既に有効であることを示している。

## 【0007】

さらに、前記公報に提案されている方式には、以下に示すような大きな問題点が存在する。

（1）前記公報に記載の製造方法では、再現性よく安定した単一配向結晶あるいは単結晶PZTが得られない。

（2）前記公報における方法では、単結晶のMgO等の非常に高価な単結晶基板上にしか配向したPZT層が得られず、非常に高価なプロセスとなってしまう。しかも、MgOの単結晶基板は大きさに限界があり、大面積の基板を得ることができない。

（3）前記公報における方法は、接着剤等による圧力室（液室）部材と圧電部材との接合部あるいは圧電部材近傍での接合が生じ、微細加工を伴ったマイクロマシンの領域では、繰り返しの応力等に対する信頼性がなかなか得られない。

## 【 0 0 0 8 】

そこで、本発明は、前述した従来技術の有する未解決の課題に鑑みてなされたものであって、膜厚が薄くても大きな圧電特性を有する薄膜材料を開発し、圧電素子を構成する圧電体や振動板等を薄膜化することで半導体プロセスで一般に用いられている微細加工を可能とし、長尺でかつ高密度に形成された液吐出口を有する液体噴射記録ヘッドと安定した信頼性の高い液体噴射記録ヘッドの製造方法および液体噴射記録ヘッドに利用することができる圧電素子構造を提供することを目的とするものである。

## 【 0 0 0 9 】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の圧電素子構造は、支持基体と該支持基体上に保持された圧電膜からなり、前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成された第1層とジルコニウムを有する第2層とを含み、さらに、該圧電膜の薄膜形成時の温度を500℃以上とし、しかも薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする。

## 【 0 0 1 0 】

本発明の圧電素子構造においては、前記第1層がジルコニウムを有していないことが好ましく、また、前記第1層と前記第2層との間にジルコニウム濃度が傾斜的に増加する中間層が介在していることが好ましい。さらに、前記第1層のジルコニウム含有量が前記第2層のジルコニウム含有量に比較して少ないことが好ましい。

## 【 0 0 1 1 】

このように圧電膜をそれぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成された第1層と第2層を含んで構成し、これらを高温成膜および急速冷却することにより、大きな圧電定数を有する単結晶のPZT薄膜を得ることができ、圧電特性を良好にしかつ薄くすることができ、微細加工を可能にする。

## 【 0 0 1 2 】

また、本発明の第1の液体噴射記録ヘッドは、液吐出口と該液吐出口に接続さ

れた圧力室とを有する本体部と、鉛、チタンおよびジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成されたジルコニウムを有していない第1層とジルコニウムを有する第2層とを含んでなり、該圧電膜の薄膜形成時の温度を500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする。

## 【0013】

本発明の第2の液体噴射記録ヘッドは、液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタン及びジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成された第1層と第2層とを含んでなり、前記第1層のジルコニウムの含有量が前記第2層のジルコニウムの含有量に比較して少なく、該圧電膜の薄膜形成時の温度を500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする。

## 【0014】

本発明の第3の液体噴射記録ヘッドは、液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタン及びジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成されたジルコニウムを有していない第1層とジルコニウム濃度が傾斜的に増加する中間層とジルコニウムを有する第2層とを含んでなり、該圧電膜の薄膜形成時の温度を500℃以上とし、

薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする。

## 【0015】

このように構成される液体噴射記録ヘッドにおいては、圧電膜をそれぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成された第1層と第2層とを含んで構成し、これらを高温成膜および急速冷却することにより、Zrを含む第2層を良質でかつ薄くしかも大きな圧電定数を有するように形成することができ、圧電膜の微細加工が可能となり、液体噴射記録ヘッドをきわめて高密度に、かつ小型で軽量にそして長尺に形成することができる。

本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、圧電膜の圧電係数をさらに高めるために、前記第2層におけるジルコニウム／チタン比が、30／70以上70／30以下に設定されていることが好ましい。

## 【0016】

本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、圧電膜は、圧電膜を構成する材料の固有の圧電定数を効果的に利用することができるように、単一配向結晶あるいは単結晶であることが好ましい。

## 【0017】

本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、圧電膜が(100)あるいは(111)方向に配向して形成されていることが好ましく、また、(111)方向に配向した圧電膜においては、ドメイン構造にエンジニアドメインが発生しており、この際、分極処理の方向は任意の方向にできることを可能にし、圧電薄膜に対して横方向の電界をかけることができるように櫛形の電極とすることが好ましく、高い圧電性能を得ることができる。

## 【0018】

本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、圧電膜を10μm以下の厚さに形成することができ、圧電膜の形状を微細に加工することを可能にする。さらに、圧電膜を1μm以上4μm以下の厚さに形成することにより、圧電膜を微細に加工することが可能になるとともに十分な液吐出力および十分な圧電膜の信頼性が得られる。そして、圧電膜の第1層を30nm以上100nm以下の厚さに形成す

ることにより、良質な第2層を形成することができ、薄膜形成時の温度を500℃以上とし、その冷却速度を薄膜形成時の温度から450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却することで、液体噴射記録ヘッドとしての圧電定数を低下させることもない。

## 【0019】

本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、圧電振動部が振動板を備えることにより、圧電振動部を容易にたわみ振動させることができ、この場合、振動板が、Ni、Cr、Al、Tiおよびそれらの酸化物や窒化物、Si、Si酸化物、YSZ、高分子有機物からなる群から選ばれた少なくとも1つの材料あるいはそれらの積層体からなることが好ましい。さらに、それらがスパッタリングにより形成されることが好ましい。

## 【0020】

本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、前記振動板が圧力室を構成する本体部基板の上部にイオン注入により振動板特性を持たせ形成されていることが好ましく、特にシリコン単結晶基板の表層にボロンを過剰にドーピングして振動板として用いることで、シリコン単結晶基板上に直接電極を形成して、二層構造の圧電膜を(100)あるいは(111)方向に配向させて形成することができる。

## 【0021】

本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、前記振動板がシリコン単結晶基板上にエピタキシャル成長して形成されていることが好ましい。

## 【0022】

本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、圧電膜の第2層が、ニオブおよびスズ、マンガンを含む反強誘電性を有する圧電体であってもよい。

## 【0023】

本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、圧電膜の両側に設けられた電極層を白金、イリジウムまたは導電酸化物、導電窒化物で形成することが好ましく、これによって、例えば、エッチングを用いて圧電膜を微細加工する場合に、エッチング液により電極にダメージを与えないようにできる。特に、振動板上に形成される電極は、単結晶のPZTを得るために、格子定数のサイズが30%以上離れ



ていない方が好ましい。

【 0 0 2 4 】

本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、前記本体部が、複数の液吐出口と各液吐出口にそれぞれ対応して設けられた複数の圧力室を有し、前記圧電膜の両側に設けられた電極のうち少なくとも一方の電極を前記圧力室に対応するように分離して設けることにより各圧力室に対応した圧電振動部を構成することが好ましく、このような構成により、複数の液吐出口が極めて高密度に形成された液体噴射記録ヘッドを作製できる。この場合、圧電膜を圧力室に対応するように分離して設け、一方の電極を分離された各圧電膜上に形成するようにしても、同様に液吐出口が高密度に形成された液体噴射記録ヘッドを作製できる。

【 0 0 2 5 】

さらに、本発明の液体噴射記録ヘッドの製造方法は、液吐出口と該液吐出口に接続されかつ一部に開口部が形成された圧力室とを有する本体部と、前記開口部を塞ぐように設けられた圧電振動部とを備えた液体噴射記録ヘッドの製造方法であって、基板上に振動板および電極を形成する工程と、該電極基板上に鉛およびチタンを含むペロプスカイト構造を有する第1層を形成しそして該第1層上にジルコニウムと鉛およびチタンとを含むペロプスカイト構造を有する第2層を形成する際に、その薄膜形成時の温度を500℃以上とし、しかも薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却することにより、前記第1層と第2層を含む圧電膜を形成する工程と、該圧電膜成膜後に圧力室に応じて該圧電膜を分離する分離工程と、上部の電極を形成するとともに分離された前記圧電膜に対応して圧力室を形成する工程と、液吐出口が形成されたノズルプレートを接合する接合工程とからなり、前記圧電膜を形成する工程において、前記第1層をジルコニウムを含まないように、または、前記第2層に比較してジルコニウムの量が少なくなるように形成することを特徴とする。

【 0 0 2 6 】

本発明の液体噴射記録ヘッドの製造方法は、液吐出口と該液吐出口に接続されかつ一部に開口部が形成された圧力室とを有する本体部と、前記開口部を塞ぐように設けられた圧電振動部とを備えた液体噴射記録ヘッドの製造方法であって、

支持基板上に鉛およびチタンを含むペロブスカイト構造を有する第1層を形成し、そして該第1層上にジルコニウムと鉛およびチタンとを含むペロブスカイト構造を有する第2層を形成する際に、その薄膜形成時の温度を500℃以上とし、しかも薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して前記第1層と第2層を含む圧電膜を形成するとともに、前記支持基板上に前記圧電膜を有する圧電振動部を形成する工程と、前記本体部の前記開口部の周辺部と前記圧電振動部の周辺部とを接着剤を用いずに対向させて接合する工程と、接合後に前記支持基板を除去する工程とを含み、前記圧電振動部を形成する工程において、前記第1層をジルコニウムを含まないように、または、前記第2層に比較してジルコニウムの量が少なくなるように形成することを特徴とする。

## 【0027】

本発明の液体噴射記録ヘッドの製造方法においては、前記第1層、第2層、振動板および電極を全て、スパッタリングまたはCVD法等の気相法により形成することが好ましく、第1層と第2層からなる圧電膜を精度よくかつ良質に形成することが可能になる。

## 【0028】

本発明の液体噴射記録ヘッドの製造方法においては、基板としてシリコン基板を用い、前記基板を塩酸と硝酸の混酸を用いたエッチングにより除去し内部を圧力室とすることが好ましい。

## 【0029】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

## 【0030】

図1において、(a)は、本発明に係る液体噴射記録ヘッドの斜視図であり、(b)は、(a)のA-A線に沿って破断して示す断面図であり、(c)は、本発明に係る液体噴射記録ヘッドにおける圧電振動部を拡大して示す部分断面図である。

## 【0031】

本発明に係る液体噴射記録ヘッドは、従来困難であったスパッタリング等のいわゆる薄膜配向形成方法を用いて、 $500^{\circ}\text{C}$ 以上の高温で成膜し、しかも薄膜形成時の温度から少なくとも $450^{\circ}\text{C}$ までの間を $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の冷却速度で急速冷却することで形成された薄くてかつ大きな圧電定数を有する単結晶あるいは単一配向結晶の圧電膜を用いて構成され、従来の液体噴射記録ヘッドに比較して極めて小型でかつ簡便な製造方法で液吐出口の間隔を狭く形成することができるという特徴を有するものであり、しかも単結晶あるいは単一配向結晶の圧電膜を形成する基板にシリコンを用いるために、半導体プロセスを用いた製造プロセスが利用でき、長尺で、低コストかつ高密度でしかも高精度の液体噴射記録ヘッドを提供することができる。

## 【 0 0 3 2 】

本発明の液体噴射記録ヘッド1は、図1の(a)および(b)に示すように、複数の液吐出口2と、各液吐出口2に対応して設けられた圧力室3と、圧力室3にそれぞれ設けられた圧電素子4とを備えて以下のように構成される。なお、本図面では、液吐出口2が下面側に設けられているが、側面側に設けることもできる。

## 【 0 0 3 3 】

液体噴射記録ヘッド1において、液吐出口2は、ノズルプレート2aに所定の間隔をもって形成され、圧力室3は、本体部(液室基板)6に液吐出口2にそれぞれ対応するように並んで形成されており、各液吐出口2と対応する圧力室3は、本体部6に形成された液流路6aを介して接続される。また、本体部6の上面には各圧力室3にそれぞれ対応して開口部6bが形成され、本体部6の上面には開口部6bを塞ぐように振動板5が形成され、この振動板5の上に各圧力室3に対応して各開口部6b上に位置するように圧電素子4が設けられる。

## 【 0 0 3 4 】

また、圧電素子4は、図1の(c)に示すように、それぞれ $0.1\mu\text{m}$ の厚さを有する白金(Pt)からなる電極7および8と、両電極7、8の間に形成された $3\mu\text{m}$ の厚さの圧電膜9で構成され、振動板5上に設けられる。ここで、振動板5は、振動部分の厚みが $3\mu\text{m}$ のYSZ層(イットリウム・スタビライズド・

ジルコニア、あるいは安定化ジルコニアともいう) からなる。以上のようにして、圧電素子4と振動板5とによって圧電振動部10が形成される。

## 【0035】

圧電膜9の材料として、鉛、チタン、ジルコニウムから構成された酸化物であるペロブスカイト型PZT薄膜材料を用いることにより、低電圧でも良好な振動をさせることができる。なお、本明細書において、単にPZTというときは、Pb、ZrおよびTiを含む、一般式 $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ で表される圧電材料をいうものとする。このPZT薄膜の組成は、 $Pb(Zr_{0.53} Ti_{0.47})O_3$ の場合に最大の圧電性を示すことが焼結体では明らかにされている。しかし、この組成の薄膜を直接電極上に形成することは容易ではない。

## 【0036】

そこで、本発明においては、図1の(c)に示すように、圧電膜9を2層で構成して、第1層11として、Zrの含有していない $PbTiO_3$ または $PbTiO_3$ にランタンを添加した $(Pb, La)TiO_3$  (以下、単にPLTという)を形成し、第2層12として、 $Pb(Zr_{0.53} Ti_{0.47})O_3$ の組成の層を形成し、薄膜形成時の温度を高温(500℃以上)とし、そして、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃以下になるまで30℃/min以上の冷却速度で急冷することにより、良好な圧電特性を有する高品質の圧電薄膜(圧電膜9)を形成する。

## 【0037】

すなわち、図2の(a)に示すように、第1層11として、Zrの含有していない $PbTiO_3$ または $PbTiO_3$ にランタンを添加したPLTを形成し、第2層12として、 $Pb(Zr_{0.53} Ti_{0.47})O_3$ の組成の層を形成し、前述のように高温成膜および急速冷却することにより、良好な圧電特性を有する高品質の圧電薄膜を形成することができることを見いだして完成させたものである。

## 【0038】

以下、2層からなる圧電膜についてさらに詳細に説明する。

## 【0039】

上述のように、PZTは、良好な圧電特性を有し、かつZr/Tiの比率が略

50/50になると極めて高い圧電係数を有することが知られている。しかしながら、PZTはスパッタ法やCVD法等の薄膜形成方法を用いて良好な膜を形成することが困難であり、Tiに対するZrの比率が大きくなる程その傾向は顕著である。その原因は、前記の「スパッタ技術」（共立出版）P. 144～146等に記載するように、薄膜形成過程において、Zrの酸化物が基板表面に吸着し、その後の膜成長を阻害するためであることが知られている。また、その傾向は、Pt電極上にPZT膜を成長させようとした場合にさらに顕著であることも明らかである。しかしながら、 $PbTiO_3$  または  $PbTiO_3$  にLaを10mol%程度添加し結晶化温度を低下させた  $(Pb, La)TiO_3$ （すなわち、PLT）上に、薄膜形成方法を用いてPZTを成長させると、Zr酸化物を析出させることなく、良好なPZT膜を作成することができる。しかし、本発明で得ようとしている一軸の単一配向結晶あるいは単結晶薄膜を得るためには十分でなく、より完全に均一な単一配向結晶あるいは単結晶薄膜を得るべく、本発明者等は、鋭意研究した結果、成膜の温度と成膜時点からの冷却速度が、均一な単一配向結晶あるいは単結晶を得るために非常に重要な役割を持っていることを見いだした。

#### 【0040】

例えば、図2の(a)に示すように、支持基板上に第1層11として $PbTiO_3$  またはPLTを成膜し、その上に第2層12としてPZTを成膜する際に、成膜時の温度を600℃とし、成膜時の温度から少なくとも450℃までの間の冷却速度を種々に変更して成膜した時のPZTの配向率を調べた結果を図3および図4に示す。図3には、 $MgO(100)/Pt$  からなる支持基板上に、（第1層としての） $PbTiO_3$  を0.2 $\mu m$ 成膜し、その上に（第2層としての）PZTを2.8 $\mu m$ 成膜する時に、成膜時の温度を600℃とし、成膜時の温度から450℃までの間の冷却速度を種々に変更して成膜した時のPZTの配向率を調べた結果を示す。この際に、c軸に配向したPt上に $PbTiO_3$  を冷却速度を変えて成膜した場合、その冷却速度によって、 $PbTiO_3$  の配向の向きが、a軸であったりc軸であったり、さらにはそれらの混在であったりする。さらに、その上にPZTを形成する場合、連続であれ、不連続であれ、同様に冷却速

度の影響を受けた軸配向の単結晶膜が得られる。特に、冷却速度を緩慢にした場合は、その上の膜は単一配向結晶あるいは単結晶成長は得られていない。その理由は定かではないが、X線の解析からa軸配向の部分が見られる場合がある。しかし、 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の冷却速度で急速冷却することにより、 $Zr$ を含んでいるPZTを良質でかつ薄くしかもc軸配向率は80%以上となり、大きな圧電定数を有するc軸配向単結晶を形成することができる。さらに、冷却速度を $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にすると、c軸配向率は95%以上になる。このように $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の冷却速度で急速冷却することにより、c軸に配向した大きな圧電定数を有する単結晶のPZT薄膜を形成することができる。また、図4には、 $Si(111)/YSZ(111)/Pt$ からなる支持基板上に、(第1層としての) $PbTiO_3$ を $0.2\mu\text{m}$ 成膜し、その上に(第2層としての)PZTを $2.8\mu\text{m}$ 成膜する時に、成膜時の温度を $600^{\circ}\text{C}$ とし、成膜時の温度から $450^{\circ}\text{C}$ までの間の冷却速度を種々に変更して成膜した時のPZTの配向率を調べた結果を示す。この結果からも分かるように、成膜時の温度を $600^{\circ}\text{C}$ とし、しかも冷却速度を成膜時の温度から $450^{\circ}\text{C}$ までの間を $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の冷却速度で急速冷却すると、(111)軸配向率は80%以上となり、 $Zr$ を含んでいるPZTを良質でかつ薄くしかも大きな圧電定数を有する(111)軸配向の単結晶を形成することができる。さらに、冷却速度を $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にすると、(111)軸配向率は95%以上になる。このように $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の冷却速度で急速冷却することにより、(111)軸に配向した大きな圧電定数を有する単結晶のPZT薄膜を形成することができる。

#### 【0041】

すなわち、高温成膜、急速冷却により、PZTと同程度の格子定数を持つ下地電極が(100)であれば、PLT(100)、PZT(100)、さらに、下地電極が(111)であれば、PLT(111)、PZT(111)が得られる。

#### 【0042】

また、圧電膜の2層構造については、図2の(a)に示す構造の他に、図2の(b)に示すように、第1層11と第2層12とともにPZTで形成するけれど

も、第1層11の $Zr$ の含有量が第2層12の $Zr$ の含有量に比較して少なくし、成膜時の温度は $500^{\circ}\text{C}$ 以上で冷却速度は $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の急速冷却で形成した圧電膜9においても前述したと同様の効果を得ることができる。すなわち、圧電膜を構成する第1層（初期層）の圧電材料として、 $x < 0.3$ に設定された $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ からなるPZT層またはその層にさらにLaを含む層を用い、第2層として $0.7 \geq x \geq 0.3$ に設定された $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ からなるPZT層を用いて形成しても、結晶性が良好でかつ圧電定数の比較的大きい第2層を形成することができる。なお、この場合、特に第1層として、 $x < 0.2$ に設定された $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ からなるPZT層またはその層にさらにLaを含む層を用いることが好ましい。これらも同様に、成膜温度を $500^{\circ}\text{C}$ 以上で行い、冷却速度を $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上で少なくとも $450^{\circ}\text{C}$ 以下まで急速冷却することにより、優れた圧電材料を得ることができる。

## 【0043】

さらに、図2の(c)に示すように、第1層11としての $Zr$ を含まない $\text{PbTiO}_3$ またはPLTから、 $Zr$ 濃度を連続的に増加させて $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ 付近の組成へと連続的に変化させた組成傾斜を有する中間層13を介して、第2層12としてのPZTを成膜する圧電膜を用いても前述したと同様の効果が得られる。このことは、前記の「スパッタ技術」（共立出版）P. 144～146等に記載されている。

## 【0044】

以上のように、半導体プロセスを用いて液体噴射記録ヘッドを作製する場合、いかに振動板を単結晶基板上にエピタキシャル成長させ、さらに電極を所望の格子定数に合わせて成膜できるかどうか、優れた液体噴射記録ヘッドが作製できるか否かのポイントである。

## 【0045】

以下に、本発明者等が形成した基板から圧電材に至るまで全てが配向に成功した液体噴射記録ヘッドの構成とその製造方法について説明する。

## 【0046】

先ず、本発明の液体噴射記録ヘッドの製造方法について、その主要工程を図示

する図 5 を参照して説明する。

【0047】

図 5 の (a) に示すように、単結晶 (100) シリコン基板 20 ( $500\ \mu\text{m}$ ) 上に YSZ (安定化ジルコニア) 21 を基板温度  $800^{\circ}\text{C}$  でスパッタリングによりエピタキシャルに成長させ、その膜厚を  $3\ \mu\text{m}$  とした。この際、シリコン表面の酸化膜除去を目的に KOH で表面を洗浄した。さらに、酸化を防ぐために金属 Zr を成膜しても良い。YSZ 層 21 は振動板として作用する。そして、YSZ 層 21 の上に配向した Pt 電極膜 (共通電極) 22 を  $0.1\ \mu\text{m}$  の膜厚をもって成膜する。この Pt 電極膜 22 の成膜に際して、配向した Pt 膜を得るために、YSZ 層 21 の上に緩衝膜として  $\text{SiO}_2$  と  $\text{TiO}_2$  を順次成膜し、その上に Pt 電極膜 22 を成膜することもできる。

【0048】

次いで、同図 (b) に示すように、配向した Pt 電極膜 22 の上に 2 層構造の圧電膜 23 を rf スパッタ法により成膜する。ここで、圧電膜 23 は、Zr を含まない鉛系誘電体 ( $\text{PbTiO}_3$ ) からなる第 1 層 24 および Zr を含む PZT からなる第 2 層 25 を前述したように成膜時の温度を  $500^{\circ}\text{C}$  以上とし冷却速度を  $3.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$  以上で形成する。このように構成された圧電膜 23 は、シリコン単結晶基板 20 の配向面 (100) を利用して YSZ 配向膜 21 をそのまま振動板 (100) とし、そして、配向した Pt 電極膜 22 の上に成膜した PZT も (100) 方向に配向した単結晶膜が得られる。なお、電極膜において、Pt 以外の Ir,  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ , SRO 等の電極膜を振動板上にエピタキシャルな成長をさせることでも、その上の PZT が (100) 方向に配向した単結晶膜が得られる。このように振動板の形成時にシリコン基板と格子がマッチングしているために密着強度も強く、しかも YSZ 層自身は機械的な疲労強度も強くなっているため、記録ヘッドの振動板としては最適である。本発明者等は、一般的には多結晶体となってしまう PZT の成膜条件を、単結晶シリコン基板、配向振動板、電極、緩衝膜を各格子のマッチングを考慮して成膜を組み合わせることで、(100) の PZT を得ることに成功し、液体噴射記録ヘッドを一貫した半導体プロセスで完成させるべくシリコン加工プロセスを用いた。



## 【 0 0 4 9 】

次いで、同図 (c) に示すように、圧電膜 2 3 を、各圧力室 2 6 に対応する分割された形状となるようにパターンニングして分離し、そして、シリコン基板 2 0 を弗酸系溶液もしくは水酸化カリウム溶液で部分的にエッチング除去し、シリコン基板 2 0 の一部を圧力室 2 6 の構造部材として用いる。そして、圧電膜 2 3 の上に上部電極 (個別電極) 2 9 を形成した。

## 【 0 0 5 0 】

その後、同図 (d) に示すように、複数の液吐出口 2 8 が形成されているノズルプレート 2 7 をシリコン基板 2 0 の圧力室 2 6 の下側に位置合わせして接合し、記録ヘッドを完成した。

## 【 0 0 5 1 】

なお、圧電膜 2 3 を各圧力室 2 6 に対応するようにエッチングして分離する場合、図 6 に示すように、各圧電膜 2 3 の幅 (d) を圧力室 2 6 の幅 (D) より小さくすることが好ましく、その割合は、60%から90%が好ましい。また、圧電膜 2 3 を分離して形成する場合、分離された圧電膜 2 3 の間に、圧電膜の伸縮を阻害しない剛性の低い樹脂、例えばポリイミド樹脂、を充填してもよく、これによって、圧電膜の横方向の伸縮を阻害することなく圧電膜を振動させることができるので、振動特性を劣化させることがなく、記録ヘッドの信頼性を高くできる。さらに、振動板 2 1 の厚さ ( $t_1$ ) を、図 7 の (b) に示すように、圧電膜 2 3 のある部分は厚く ( $t_1$ )、圧電膜 2 3 のない部分は薄く ( $t_2$ ) することによって、大きな変位量を得ることができ、特に、 $t_2 / t_1 \leq 0.8$  とすることが好ましい。

## 【 0 0 5 2 】

また、単結晶 (1 1 1) シリコン基板上に緩衝膜を介して (1 0 0) 方向に配向した Y S Z 膜を成膜し、その上に  $\text{SiO}_2$  と  $\text{ZrN}$  を緩衝膜として成膜し、さらにその上に Pt 電極膜を成膜すると、Pt 電極膜は (1 0 0) 方向に配向し、その上に (1 0 0) に配向した P Z T を成膜することができる。さらにまた、単結晶 (1 0 0) シリコン基板上に緩衝膜を介して (1 1 1) 方向に配向した Y S Z を成膜し、その上に  $\text{SiO}_2$  と  $\text{ZrN}$  を緩衝膜として成膜し、その上に Pt 膜

を成膜する。このとき、Pt電極膜は(111)方向に配向し、そのPt電極膜上にPZTを成膜することにより、(111)に配向したPZTを得ることができる。この時のYSZは(111)方向に配向し、結晶性に優れた振動板とすることができる。さらに、単結晶(111)シリコン基板を用いてYSZを(111)方向に配向させ、同様に(111)方向に配向したPZTを得ることも可能であった。

## 【0053】

次に、本発明の液体噴射記録ヘッドの他の製造方法について、その主要工程を図示する図8を参照して説明する。

## 【0054】

本実施例は、配向PZTを用いる点では同じであるが、振動板をシリコン上に成膜するのではなく、シリコンの表面層をそのまま振動板として利用し、その上に本発明者等が発明したPZTの配向単結晶膜を形成するものである。

## 【0055】

以下にそのステップについて説明する。

## 【0056】

図8の(a)に示すように、シリコン単結晶基板30の表面にB(ボロン)を過剰にドーピングする。10の13乗の濃度までイオン注入で行う。特に加速電圧をコントロールし、表面から3 $\mu$ m程度のところまでイオン注入を行い、シリコン基板30の表面にBドーピング層31を形成し、これを振動板として利用する。

## 【0057】

次に、Pt電極(共通電極)32をBドーピング層31上に形成する。この場合もPtの配向面を得るために、TiO<sub>2</sub>やSiO<sub>2</sub>を緩衝膜として用いてもよい。本実施例で、1000ÅのTiO<sub>2</sub>、200ÅのSiO<sub>2</sub>を単結晶シリコン基板30上に成膜した後に、Pt電極32を成膜した。得られたPt電極32は(111)にエピタキシャルな成長をしていた。X-ray観察以外にもTEMによる断面の格子像を観察したが、結晶が規則正しく並んでいるのが観察された。

## 【0058】

そして、同図(b)に示すように、Pt電極32上に、PbTiO<sub>3</sub>(第1層

) 34、PZT (第2層) 35からなる圧電膜33を形成した。それぞれの膜厚は、それぞれ0.1  $\mu\text{m}$ 、2.9  $\mu\text{m}$ であり、本実施例では、多元のスパッタ装置を用い、連続的に高温で成膜した後に急速冷却した。

#### 【0059】

次に、圧電膜33のエッチングを行った。レジストをマスクとして、圧力室36の幅に対して70%の幅となるように熱濃リン酸でエッチングを行い、圧電膜33を分離した(同図(c))。そして、シリコン基板30側の圧力室36に当たる部分を、真空法を用いたドライエッチングで取り除いた(同図(d))。

#### 【0060】

そして、同図(e)に示すように、圧電膜33の上に上部電極(個別電極)39を形成し、最後に、液吐出口(ノズル)38を設けたノズルプレート37をシリコンあるいはSUSで形成し、直接圧力室36と接合し、液体噴射記録ヘッドを完成させた。

#### 【0061】

また、振動板31として、シリコン単結晶層にB(ボロン)を10の13乗程度ドーピングして得られた3  $\mu\text{m}$ 程度の表皮層を用い、その上にスパッタ法を用いて形成した0.2  $\mu\text{m}$ の厚さのMgO単結晶層を用いてもよく、共通電極32および個別電極39は、いずれも0.1  $\mu\text{m}$ のPt層で構成した。表皮層31の厚さは、良好な液吐出性能を得るためには圧電膜33と同等またはそれ以下の厚さであることが好ましい。

#### 【0062】

圧電膜33は、圧電膜33の幅が対応する圧力室36の幅より狭くなるように形成することが好ましい。しかしながら、本発明はこれに限定されるものではなく、分離されていない1つの圧電膜を用い、個別電極29を各圧力室36に対応させて形成することにより、圧電膜層のうち各圧力室に対応する部分のみを振動させるようにして記録液を吐出させるようにしてもよい。

#### 【0063】

また、分離された隣接圧電膜33の間に充填材としてポリアミド樹脂を埋め込むこともできる。なお、充填材としては、ポリアミド樹脂に限定されるものでは

なく、比較的剛性の低い材料であれば使用することができ、このように充填材として比較的剛性の低い材料を用いることにより、圧電膜の横方向の伸縮を阻害することなく圧電膜を振動させることができるので、振動特性を劣化させることがない。例えば、圧力室 36 の幅を  $70\ \mu\text{m}$  とし、圧電膜 33 の幅を圧力室 36 の幅より若干狭くなるように形成したとき、 $10\text{V}$  の電圧を印加することにより、最大  $800\text{nm}$  変化させることができた。

## 【 0 0 6 4 】

以上のように、本実施例においては、前述した実施例と同様に、圧電膜 33 を第 1 層と第 2 層との 2 層構造としてスパッタリング等の薄膜形成方法を用いて作成し、しかも、シリコン単結晶基板の表層にボロンを過剰にドーブして振動板として用いることで、シリコン基板上に直接電極を形成して、二層構造の圧電膜を  $(100)$  と  $(111)$  方向に配向させて形成することができる。この際、白金とシリコンの間に  $\text{SiO}_2$  や  $\text{TiO}_2$  の緩衝膜を用いても良い。さらには、 $\text{MgO}$  を緩衝膜として用いることもできる。

## 【 0 0 6 5 】

また、この圧電膜 32 の厚さは、 $10\ \mu\text{m}$  以上になると、微細加工が困難となるので、圧電膜 32 の厚さは、 $10\ \mu\text{m}$  以下、特に  $8\ \mu\text{m}$  以下に設定することが好ましい。

## 【 0 0 6 6 】

基板として、シリコン単結晶を用い、その表面に過剰に B (ボロン) ドーブされた表面薄層を振動板として用い、その上に  $\text{MgO}$  をエピタキシャルに成長させ、その上に、Zr を含まない第 1 層 (初期層) を形成した後、その初期層上に一般式  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  で表される圧電膜を形成することにより、配向した圧電膜を形成することができる。このように一般式  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  で表される圧電膜に、La を添加することにより、結晶化温度を下げることができ、薄膜圧電膜の圧電性を向上させることができる。さらに、このようにして形成された単結晶の  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  は、同組成の多結晶体に比較して 10 倍の圧電定数を得ることができる。また、圧電膜を形成する方法としては、スパッタ法もしくは CVD 法を用いることに

より、結晶性のよい単結晶の膜が、1 時間に  $1\ \mu\text{m}$  以上の早い堆積速度で形成することができる。さらに、電極材料として白金もしくはルテニウム酸化物を用いることにより、良好な界面特性を維持しながら圧電膜を成長させることができる。また、 $\text{MgO}$  の代わりに  $\text{ZrN}$ ,  $\text{TiN}$  を用いてもかまわない。しかもこの方式は工程が簡略化されることで量産性、コストの面で非常に優れた効果を持つ。

## 【0067】

次に、本発明の液体噴射記録ヘッドの他の製造方法について、その主要工程を図示する図9を参照して説明する。

## 【0068】

本実施例の液体噴射記録ヘッドは、直接基板上に  $\text{PZT}$  を形成するのではなく、中間転写体を用いて  $\text{PZT}$  を成膜する工程と、圧力室（液室）を作成する工程と、それらを接合する工程とを分離することにより、半導体プロセスで、鉛を用いた成膜工程を分離することが可能となる。しかも格子定数の異なる基板との接合でも容易に強固な接合を得ることができ、前述した実施例とは異なる特徴を有する。特に  $\text{PZT}$  単結晶と単結晶の  $\text{Si}$  基板や振動板付きの基板との直接接合技術は、 $150^\circ\text{C}$  から  $400^\circ\text{C}$  の温度をかけることで非晶質の中間層が形成されて原子レベルの接合が得られていることがわかっているため、温度が低温化することで、圧力室を含む基板の材料選択の幅が広がり、コストを安くする可能性がある。

## 【0069】

以下、本実施例の液体噴射記録ヘッドの製造方法について、図9を参照しながら説明する。

## 【0070】

先ず、図9の（a）に示すように、 $3\text{cm}$  角の（111）面を上面として有する単結晶  $\text{MgO}$  基板40の上面に、単結晶の  $\text{Pt}$  電極膜41を配向させて  $0.1\ \mu\text{m}$  の厚さに形成する。

## 【0071】

次に、同図（b）に示すように、 $\text{Pt}$  電極膜41を各圧力室に対応するようにドライエッチング（真空中で  $\text{Ar}$  イオンによる）を用いてパターンニングして個

別の電極 4 1 に分離する。

【 0 0 7 2 】

その後、同図 (c) に示すように、 $PbTiO_3$  からなる第 1 層 (初期層) 4 2 を約  $0.01\mu m$  の厚さに形成し、そして、第 1 層 4 2 上に PZT 薄膜 4 3 をスパッタリングにより約  $3\mu m$  の厚さに形成する。なお、この際、基板温度は、 $500^{\circ}C$  から  $600^{\circ}C$  の温度に設定して膜を成長させ、冷却速度を  $50^{\circ}C/min$  で急速冷却させた。

【 0 0 7 3 】

そして、同図 (d) に示すように、第 1 層 4 2 と PZT 薄膜 4 3 からなる圧電膜 4 4 を、強酸性溶液を用いたエッチングによりパターンニングして、各圧力室に対応するように個別の圧電膜 4 4 に分離する。

【 0 0 7 4 】

分離された各圧電膜 4 4 上に共通電極を形成する。なお、共通電極として、振動板を兼用して用いることができ、この場合には、特に共通電極を形成する工程は必要としない。図 9 に示す実施例は、振動板 4 6 を共通電極に兼用するものである。

【 0 0 7 5 】

また、同図 (e) に示すように、シリコンの単結晶基板 4 5 上に Ti を  $3\mu m$  程度の厚さに成膜して、これを振動板 4 6 とし、共通電極を兼ねるものとする。

【 0 0 7 6 】

そして、同図 (f) に示すように、シリコン基板 4 5 を弗酸系溶液もしくは水酸化カリウム溶液で部分的にエッチング除去し、シリコン基板に圧力室 4 7 や液流路を形成する。

【 0 0 7 7 】

その後、同図 (g) に示すように、上述のように圧電膜 4 4 や電極 4 1 等が形成された MgO 基板 4 0 と、圧力室 4 7 等が形成されたシリコン基板 4 5 と Ti 振動板 4 6 からなる基板本体部とを、基板本体部の Ti 層 4 6 に圧電膜 4 4 を位置合わせして重ね合わせ、接着剤を用いずに接合する。これによって、圧力室 4 7、振動板 4 6 および PZT からなる圧電膜 4 4 が一体に形成される。

## 【0078】

次に、同図（h）に示すように、MgO基板40を、酸性溶液により除去する。MgO基板40は、この酸性溶液として磷酸溶液を用いることで、圧電膜44にダメージを与えることなく安定して溶解することができる。

## 【0079】

さらに、同図（i）に示すように、例えば10 $\mu$ m径の液吐出口（ノズル）49を所定の間隔で形成したノズルプレート48を基板本体部に取り付け、各液吐出口49をそれぞれ圧力室47に連通するように接合することにより、液体噴射記録ヘッドが作製される。

## 【0080】

また、本実施例の変形例として、図10に示すフローに沿って液体噴射記録ヘッドを作製することもできる。

## 【0081】

本実施例においても、図10の（a）に示すように、3cm角の（111）面を上面として有する単結晶MgO基板50の上面に、単結晶のPt電極膜51を配向させて0.1 $\mu$ mの厚さに形成し、そして、PLTからなる初期層（第1層）52を約0.01 $\mu$ mの厚さに形成する。そして、初期層52上にPZT薄膜53をスパッタリングにより約3 $\mu$ mの厚さに形成する。なお、この際、基板温度は、500℃から600℃の温度に設定して膜を成長させ、冷却速度を50℃/minで急速冷却させた。

## 【0082】

同図（b）に示すように、初期層52とPZT薄膜53からなる圧電膜54およびPt電極膜51を、エッチングによりパターンニングして、各圧力室に対応するように個別の電極膜51および圧電膜54に分離し、その後に、その上に振動板56としてのTiを3 $\mu$ m程度の厚さに形成する。この振動板56は共通電極を兼ねる。

## 【0083】

次いで、同図（c）に示すように、シリコン基板55と、圧電膜54や電極51等が形成されたMgO基板50のPZT中間転写体とを、接着剤を用いること

なく直接接合する。

【0084】

その後、同図(d)に示すように、MgO基板50を酸性溶液により除去し、そして、同図(e)に示すように、シリコン基板50を弗酸系溶液もしくは水酸化カリウム溶液で部分的にエッチング除去し、シリコン基板55に圧力室57を形成する。

【0085】

そして、同図(f)に示すように、液吐出口(ノズル)59を所定の間隔で形成したノズルプレート58をシリコン基板55に取り付け、各液吐出口59をそれぞれ圧力室57に連通するように接合することにより、液体噴射記録ヘッドが作製される。

【0086】

なお、図9および10を参照して説明した製造方法では、圧電膜44、54および個別電極41、51は、(振動板46、56で兼用した)共通電極を形成する前にパターンニングしているが、これに限らず、先ず、共通電極を形成し、MgO基板40、50をエッチング後に、圧電膜44、54およびPt個別電極41、51をパターンニングするようにしてもよい。

【0087】

以上説明した製造方法によれば、圧電特性の良い薄い圧電膜を形成することができ、その薄い圧電膜を半導体の製造に用いられる微細加工技術を応用することで極めて小さい圧力室に対応した圧電素子を形成することができるので、高い密度で液吐出口が形成されたインクジェットヘッドを作製することができる。

【0088】

なお、以上の各実施例において、適宜、具体的な材料および数字を挙げて説明したが、本発明は上述した材料や数字に限定されるものではない。

【0089】

また、圧電膜における第1層(初期層)について言えば、図2において、第1層11は、結晶性の良好な第2層12を形成するための層であり、圧電性を有する膜としての機能は専ら第2層12が担っている。したがって、第1層11の膜



厚は、良好な第2層12を形成するという機能を果たすかぎり、圧電膜9の全体としての圧電特性を低下させないように、薄ければ薄い程よい。本発明者等は、膜厚制御性のよいスパッタリング装置を用いた場合、第1層11は5nm以下であっても、その機能を十分発揮できることを確認している。しかしながら、Pt電極をムラ無く覆い、かつ製造工程上の管理等を考慮すると、30nm～100nmの範囲に設定することが好ましい。この範囲に設定すると、圧電膜9の全体としての圧電特性を実質的に低下させないようにでき、かつ良質の第2層12を形成するという効果を十分果たすことができ、しかも圧電膜9を形成する工程における工程管理負担を増加させることも少なくできる。なお、第1の実施例では、第1層11として膜厚0.2μmのPbTiO<sub>3</sub>層、第2層12として膜厚2.8μmのPb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub>の組成を有するPZT層とすることにより、低電圧においても十分な液吐出能力を有する液体噴射記録ヘッドを作製できることが確認されている。

## 【0090】

また、本発明において、PZTで構成される第2層12の膜厚は特に限定されるものではないが、薄膜形成方法を用いて形成する場合、膜厚が厚くなると膜の形成時間が長くなるので、10μm以下、特に8μm以下に設定することが好ましい。また、圧電膜9は、成膜後に各圧力室にそれぞれ対応する所定の形状にパターンニングされるが、液吐出口の間隔を今後ますます狭くする必要性が生じることを考慮すると、それに対応した精度のよいパターンニングをするためには、圧電膜9の膜厚は5μm以下に設定することがさらに好ましい。また、圧電膜9の膜厚は、膜の強度や発生させる応力を考慮すると0.5μm以上に設定することが好ましい。我々の検討によると、圧電膜9の膜厚を、1～4μmの範囲に設定することが最も好ましく、この範囲に設定することにより、インク等の記録液を安定して飛翔させ、かつ膜の信頼性を一定以上に保つことができることが確認されている。

## 【0091】

図9に図示する実施例において、基板本体部は、シリコン45およびチタン46を用いて形成したが、これに限られず、感光性有機高分子材料、感光性ガラス

および金属単体などにより構成してもよい。

#### 【0092】

また、振動板（図1において、符号5で示す）はスパッタ法などの薄膜プロセスを用いることにより微細加工が容易となる。その材料として、前述した実施例では、YSZや金属チタン（Ti）を用いたが、これに限らず、ニッケル、クロム、アルミニウム等の金属、あるいは $\text{SiO}_2$ を用いることができる。これらの金属もスパッタ法、真空蒸着およびメッキ法により容易に形成することができ、金属チタンと同様良好な振動特性を得ることができた。また、振動板にアルミナを用いても金属チタンや $\text{SiO}_2$ と同様の効果を得ることができ、スパッタリング法により容易に形成できた。この他、振動板としてポリイミド系の樹脂を用いることもでき、このポリイミド系の樹脂はスピンコート法により容易に形成でき、またその微細加工も容易であり、液体噴射記録ヘッドの振動板として適した材料であった。さらに、振動板として、セラミックスと金属の積層複合材料を用いて、耐久性と韌性を持たせることもできる。

#### 【0093】

以上の各材料を用いて振動板を形成しても、振動中に亀裂が生じるなどの劣化はなく、記録液を吐出するのに十分な振動を発生することができる。また、振動板の材料として各金属の酸化物を用いても同様の振動特性を得ることができる。さらに、振動板としては、感光性ポリイミドを用いることにより素子の製造を容易にできる。

#### 【0094】

以上のような構成において、圧力室（図1においては符号3で示す。以下同じ）に面する振動板（5）を厚みが $2\mu\text{m}$ の $\text{SiO}_2$ 層とし、圧電膜（9）の第2層（12）として $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ の組成式で示される厚み $3\mu\text{m}$ のPZT薄膜、厚み $0.1\mu\text{m}$ の白金からなる電極（7および8）を用いた場合、50V以下の電圧においても良好なたわみ振動を発生させることができた。しかしながら、本発明では、振動板（5）の厚さは、上述の $2\mu\text{m}$ に限られるものではなく、圧電膜（9）の圧電特性および厚さ、振動板4を構成する材料の固有の振動特性等を考慮して適宜設定されるものである。

## 【 0 0 9 5 】

また、本発明では、基板上の電極として白金、イリジウムもしくはルテニウム酸化物を用いることにより、ペロブスカイト構造を有する鉛系誘電体層からなる圧電膜を結晶性よく形成することができた。いずれの材料からなる電極上に形成された圧電膜を用いても、特性バラツキが少ない複数の圧電膜を形成することができ、液吐出能力の素子間のばらつきを少なくすることができる。また、共通電極については、複数の圧電膜にわたって連続した電極とすることもできるが、各圧電膜毎に個別の電極として櫛形状とすることもでき、特に、(111)方向に配向した圧電膜においては、ドメイン構造にエンジニアドメインが生じており、この際、分極処理の方向は任意の方向にできることを可能にし、圧電薄膜に対して横方向の電界をかけることができるように櫛形の電極とすることが好ましい。これにより、高い圧電性能を得ることができる。

## 【 0 0 9 6 】

また、PZT薄膜の微細加工では弗酸や硝酸など強酸性の溶液を用いて行うが、電極として白金、イリジウムまたはルテニウム酸化物を用いることにより電極材料が腐食することを防止し、素子の作成を安定に行うことができる。また、圧電膜を構成する第2層の圧電材料として用いたPZTは、良好な圧電特性を有するZr/Ti比が30/70~70/30の範囲内にあるPZT層を用いることが好ましい。また、本発明において、第2層として用いることができる圧電材料としては、上述のPZTのほか、例えば、 $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{O}_3$  ( $0.060 \leq y \leq 0.065$ )等の組成を有する、Pb、Ti、Zr以外の元素を含む圧電材料を用いることができる。なお、 $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{O}_3$  ( $0.060 \leq y \leq 0.065$ )は反強誘電体の材料であるが、差し支えない。この場合、1.5Vの電圧で、反強誘電体から強誘電体への相転移が起こるため不連続な変位特性を示し、20Vで約0.8 $\mu\text{m}$ の変位が発生した。20V以上の電圧を印加した場合ほぼ一定の変位を発生させることができ、液吐出量のばらつきを少なくすることができた。さらに、 $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{O}_3$  ( $0.060 \leq y \leq 0.065$ )の組成を有する反強誘電体薄膜では、多結

晶質の薄膜でも安定な液吐出能力を有する圧電素子とすることができた。

#### 【0097】

なお、図11は、本発明者等が、単一配向結晶あるいは単結晶PZTを得るために用いた単結晶基板、振動板、緩衝膜、電極および（圧電膜の）第1層のそれぞれの材料の一例を示すものであり、組み合わせる材料の格子サイズが30%以上離れなければ、これらを適宜組み合わせる用いることにより、（100）あるいは（111）配向の単結晶のPZTを得ることができる。

#### 【0098】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、スパッタ法およびCVD法等の薄膜形成方法を用いて、圧電膜を、それぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成された第1層と第2層からなる2層構造とし、第2層をZrを有するPZT等とし、第1層をZrを含まないPbTiO<sub>3</sub>またはPLTとし、あるいは第1層と第2層との間にZr濃度が傾斜的に増加する中間層を介在させ、あるいは、第1層をZrの含有量が第2層のZrの含有量に比較して少ない層として、その薄膜形成時の温度を500℃以上として薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却することにより、単一配向結晶あるいは単結晶PZTを形成することができ、従来例に比較して薄くかつ大きい圧電定数を有する圧電膜を形成することができるので、圧電膜の微細加工が可能となり、長尺で、高密度に液吐出口を形成でき、かつ高速応答が可能な液体噴射記録ヘッドが提供でき、さらに、安定した信頼性の高い液体噴射記録ヘッドの製造方法を提供できる。したがって、この小型で高密度に液吐出口が形成された液体噴射記録ヘッドを使用することにより、高解像度で高速印字が可能なインクジェット記録装置を実現できる。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

（a）は、本発明に係る液体噴射記録ヘッドの斜視図であり、（b）は、（a）のA-A線に沿って破断して示す断面図であり、（c）は、本発明に係る液体噴射記録ヘッドにおける圧電振動部を拡大して示す部分断面図である。

【図 2】

(a)、(b) および (c) は、それぞれ、本発明における圧電膜の 2 層構造を説明するための概略図である。

【図 3】

2 層構造の圧電膜を成膜する際の冷却速度を変化させた時の P Z T 膜の配向率を示す図である。

【図 4】

2 層構造の圧電膜を成膜する際の冷却速度を変化させた時の P Z T 膜の配向率を示す図である。

【図 5】

本発明の液体噴射記録ヘッドの製造方法についてその主要工程を概略的に示す工程図である。

【図 6】

本発明の液体噴射記録ヘッドにおける圧電膜と圧力室の関係を示す概略的な断面図である。

【図 7】

(a) および (b) は、本発明の液体噴射記録ヘッドにおける圧電膜と振動板との関係を示す概略的な断面図である。

【図 8】

本発明の液体噴射記録ヘッドの他の製造方法についてその主要工程を概略的に示す工程図である。

【図 9】

本発明の液体噴射記録ヘッドのさらに他の製造方法についてその主要工程を概略的に示す工程図である。

【図 1 0】

本発明の液体噴射記録ヘッドのさらに他の製造方法についてその主要工程を概略的に示す工程図である。

【図 1 1】

本発明において、単結晶 P Z T を得るために、基板、振動板、緩衝膜、電極お

よび第 1 層として用いることができる材質の一例を示す表である。

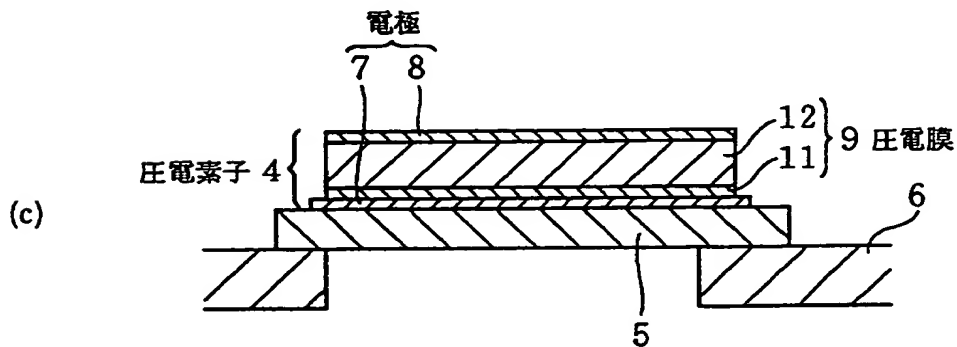
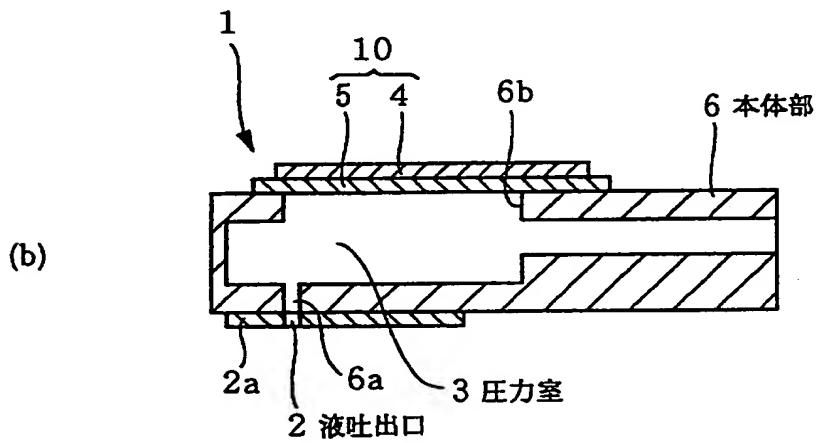
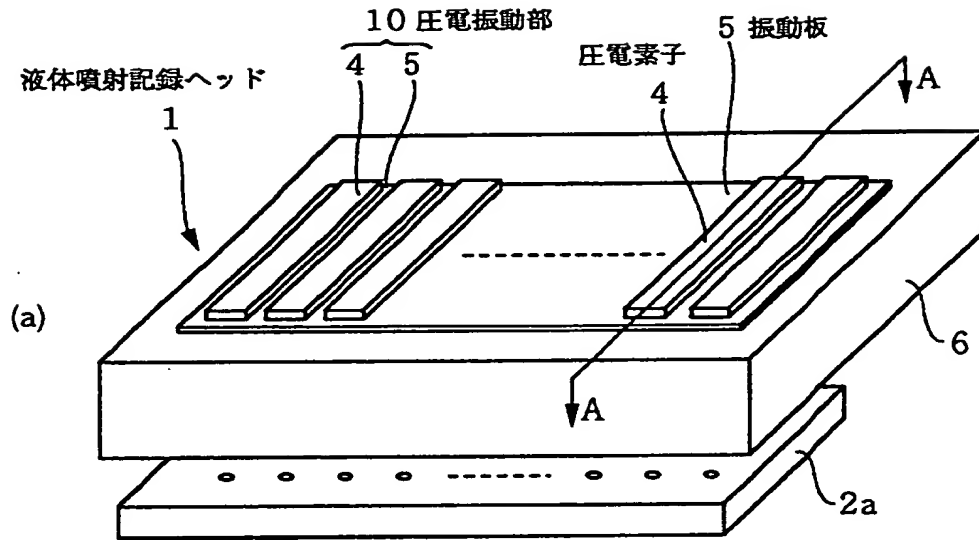
【符号の説明】

- 1 液体噴射記録ヘッド
- 2 液吐出口
- 2 a ノズルプレート
- 3 圧力室
- 4 圧電素子
- 5 振動板
- 6 本体部
- 7、8 電極
- 9 圧電膜
- 1 0 圧電振動部
- 1 1 (圧電膜) 第 1 層
- 1 2 (圧電膜) 第 2 層
- 2 0 S i 単結晶基板
- 2 1 Y S Z (振動板)
- 2 2 P t (電極)
- 2 3 圧電膜
- 2 4 P b T i O<sub>3</sub> (第 1 層)
- 2 5 P Z T (第 2 層)
- 2 6 圧力室
- 2 7 ノズルプレート
- 2 8 液吐出口
- 3 0 S i 単結晶基板
- 3 1 B ドープ層 (振動板)
- 3 2 P t (共通電極)
- 3 3 圧電膜
- 3 4 P b T i O<sub>3</sub> (第 1 層)
- 3 5 P Z T (第 2 層)

- 3 6 圧力室
- 3 7 ノズルプレート
- 3 8 液吐出口
- 4 0 MgO基板
- 4 1 Pt (電極)
- 4 2 PbTiO<sub>3</sub> (第1層)
- 4 3 PZT (第2層)
- 4 4 圧電膜
- 4 5 Si基板
- 4 6 Ti (振動板)
- 4 7 圧力室
- 4 8 ノズルプレート
- 4 9 液吐出口
- 5 0 MgO基板
- 5 1 Pt (電極)
- 5 2 PLT (第1層)
- 5 3 PZT (第2層)
- 5 4 圧電膜
- 5 5 Si基板
- 5 6 Ti (振動板)
- 5 7 圧力室
- 5 8 ノズルプレート
- 5 9 液吐出口

【書類名】 図面

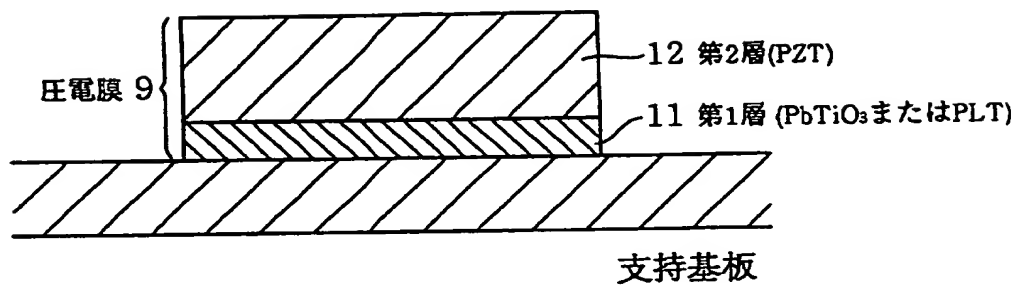
【図 1】



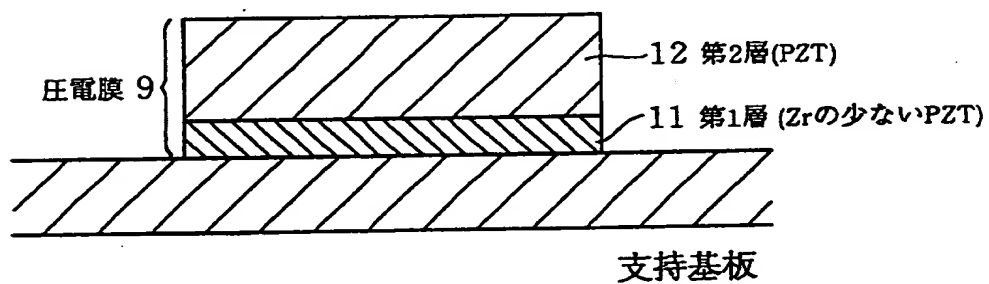


【図 2】

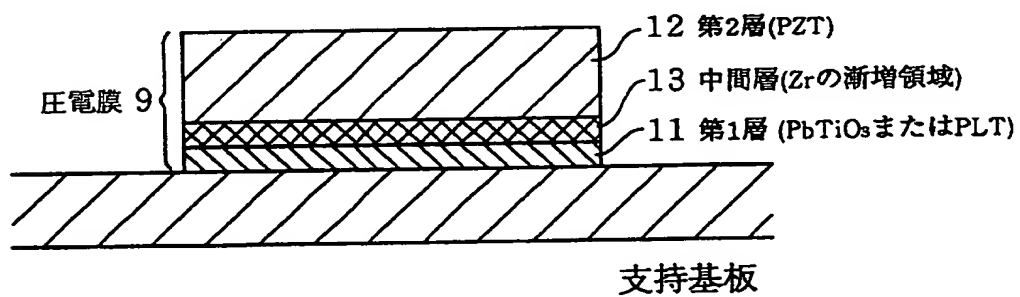
(a)



(b)



(c)



【図 3】

PZT膜の配向率

冷却速度 ℃/min	100	80	60	30	20	10
c軸配向率	100%	98%	95%	80%	50%	10%
a軸配向率	0%	2%	5%	20%	40%	70%
R	R0%	R0%	R0%	R0%	R10%	R20%

MgO(100)/Pt基板上に、PbTiO<sub>3</sub>を0.2μm、PZTを2.8μm形成  
成膜時の温度は600℃で冷却速度を変化させた時の配向率  
(なお、Rはランダムな配向を示す)

【図 4】

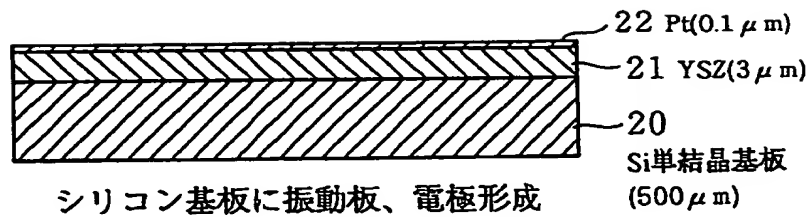
PZT膜の配向率

冷却速度 ℃/min	100	80	60	30	20	10
(111)軸 配向率	100%	98%	95%	80%	50%	30%
c軸配向率	0%	2%	5%	20%	40%	50%
R	R0%	R0%	R0%	R0%	R10%	R20%

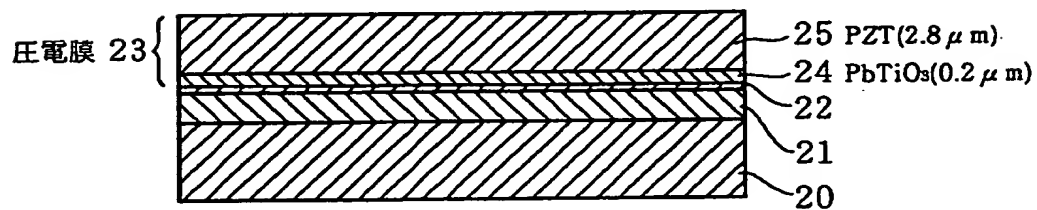
Si(111)/YSZ(111)/Pt基板上に、PbTiO<sub>3</sub>を0.2μm、PZTを2.8μm形成  
成膜時の温度は600℃で冷却速度を変化させた時の配向率  
(なお、Rはランダムな配向を示す)

【図 5】

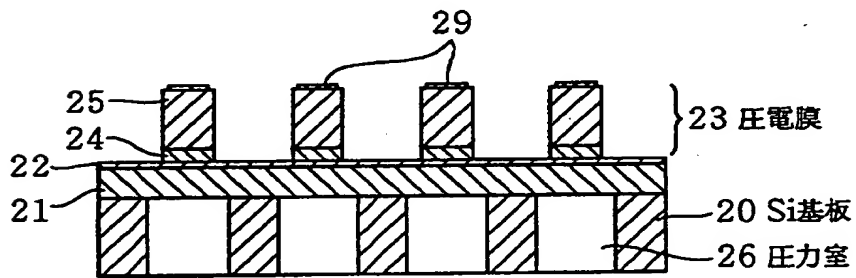
(a)



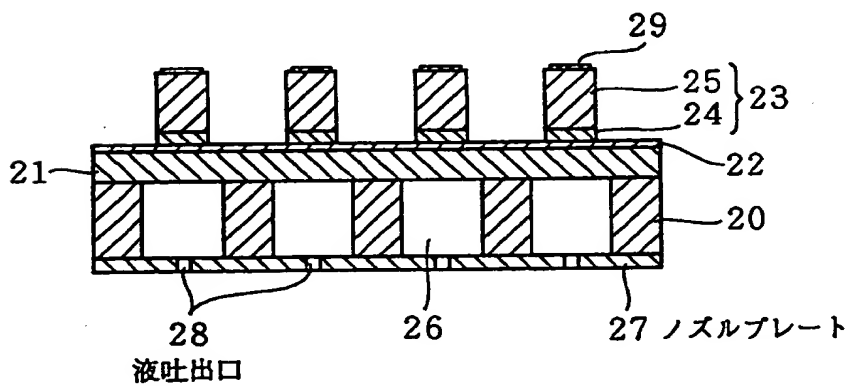
(b)



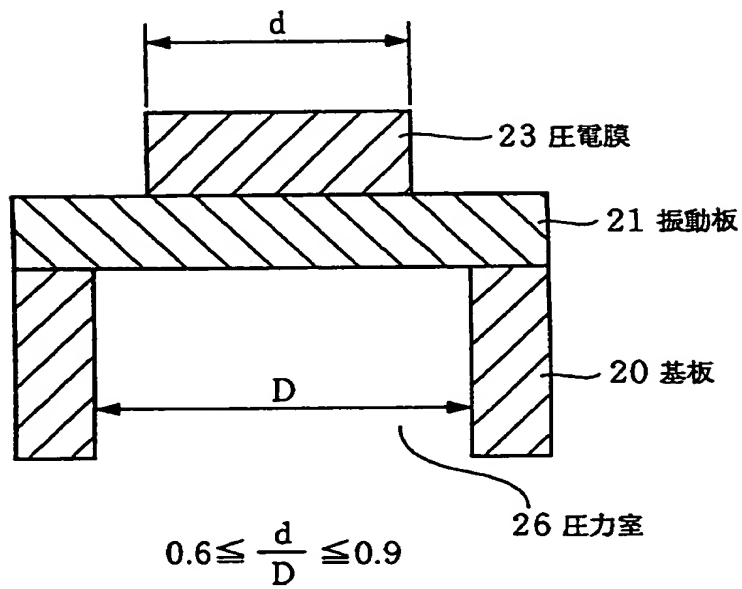
(c)



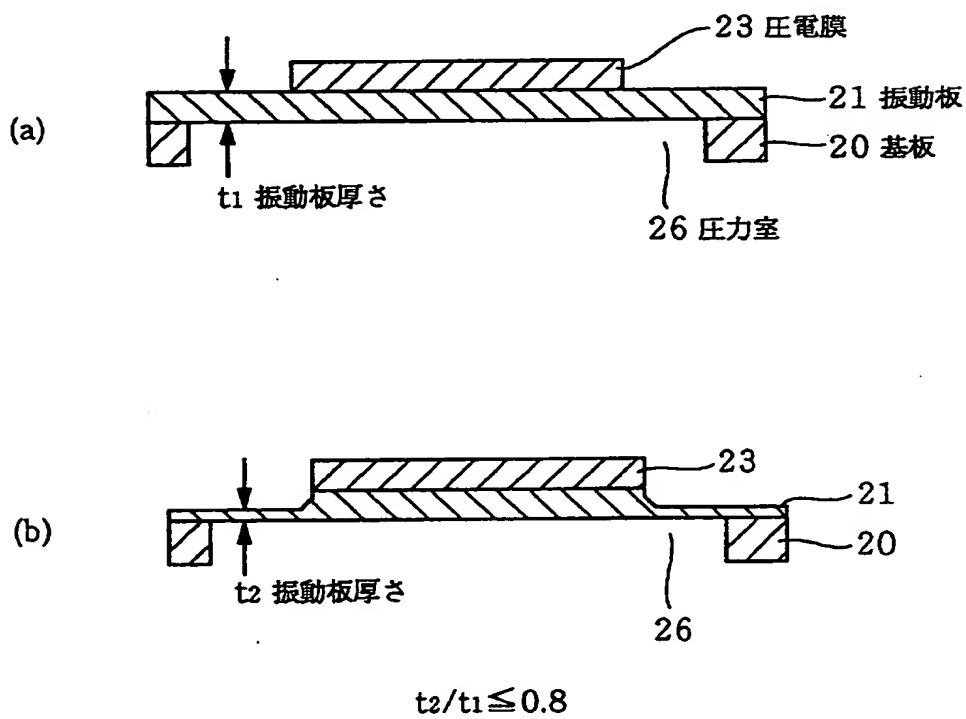
(d)



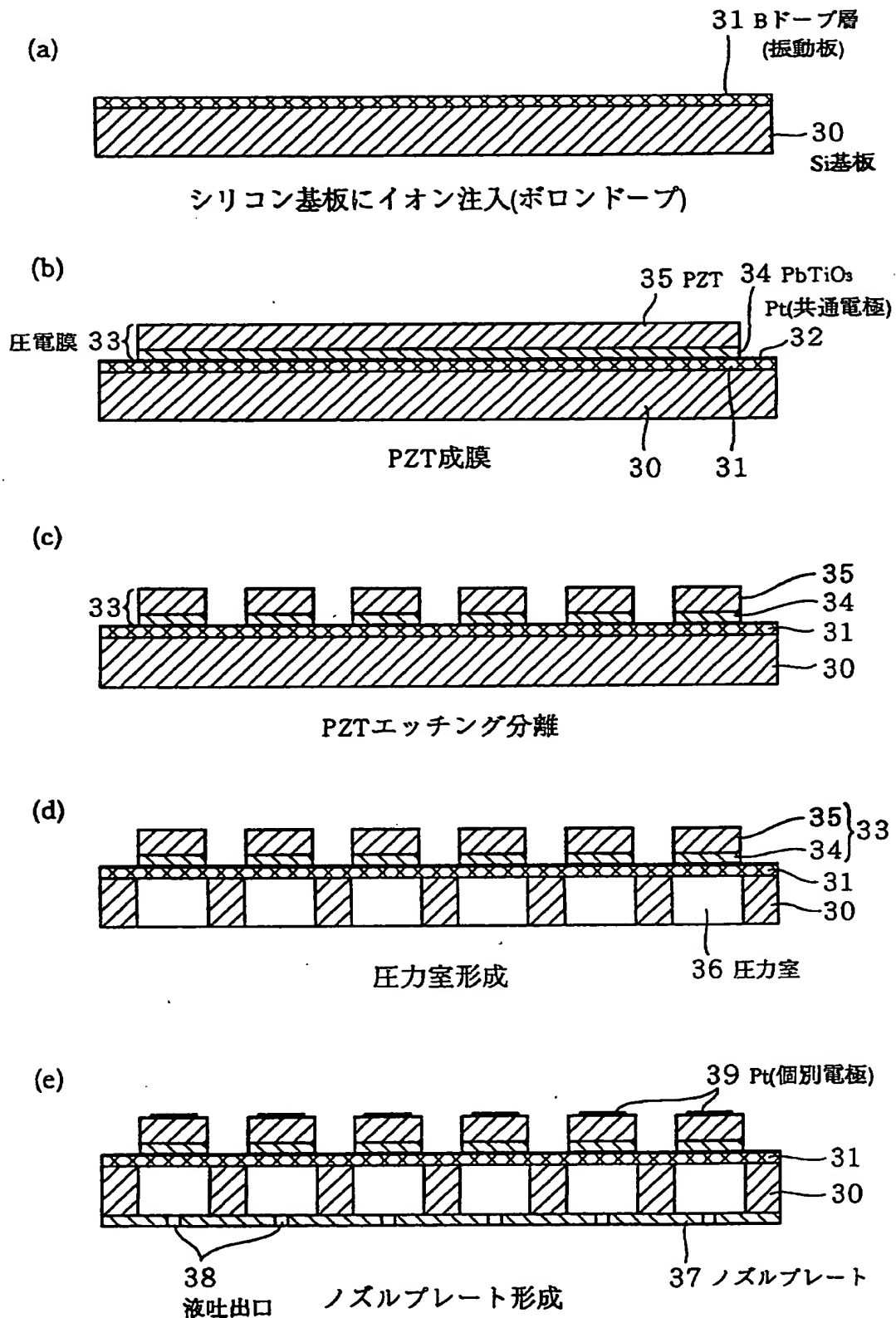
【図 6】



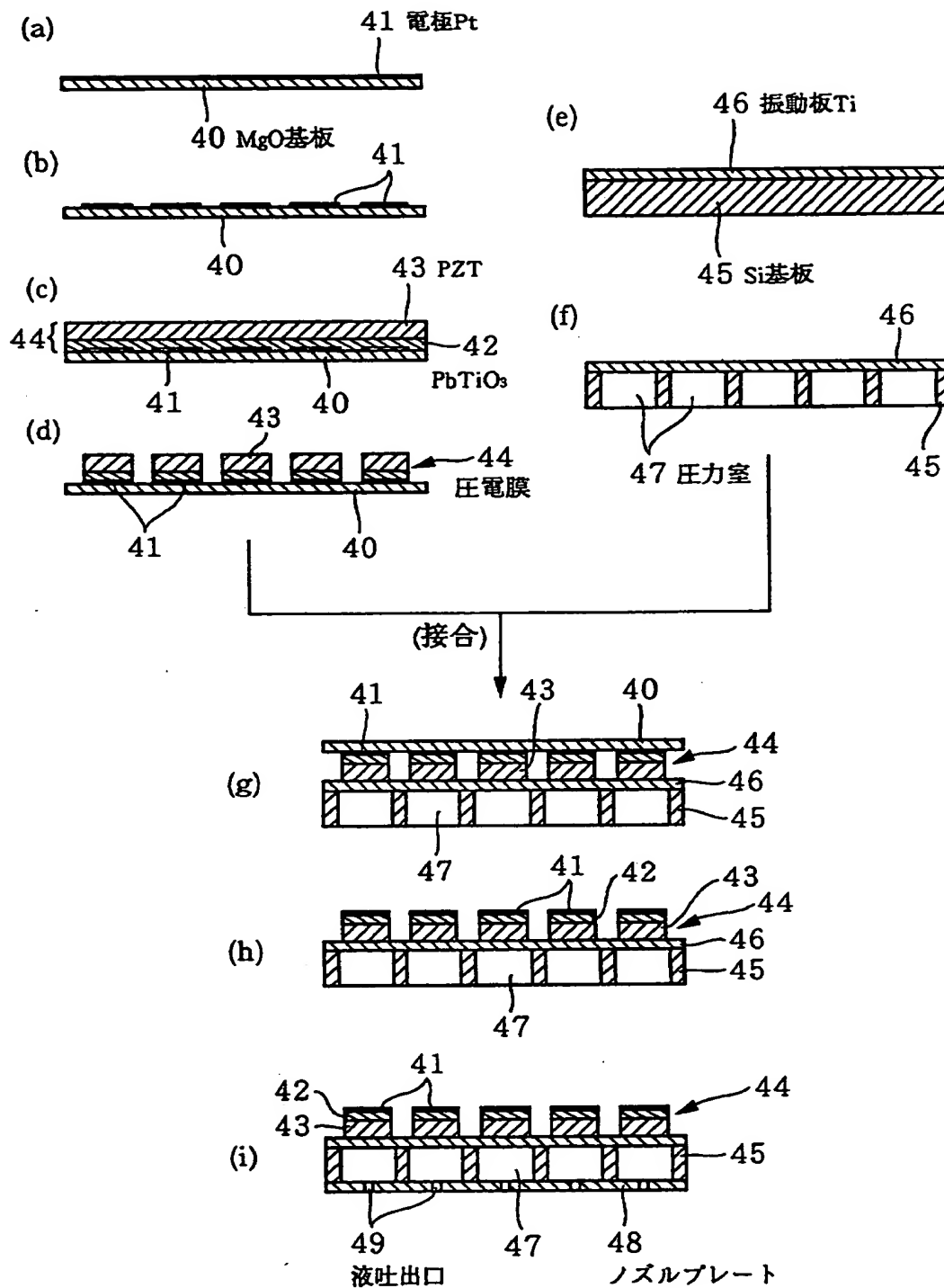
【図 7】



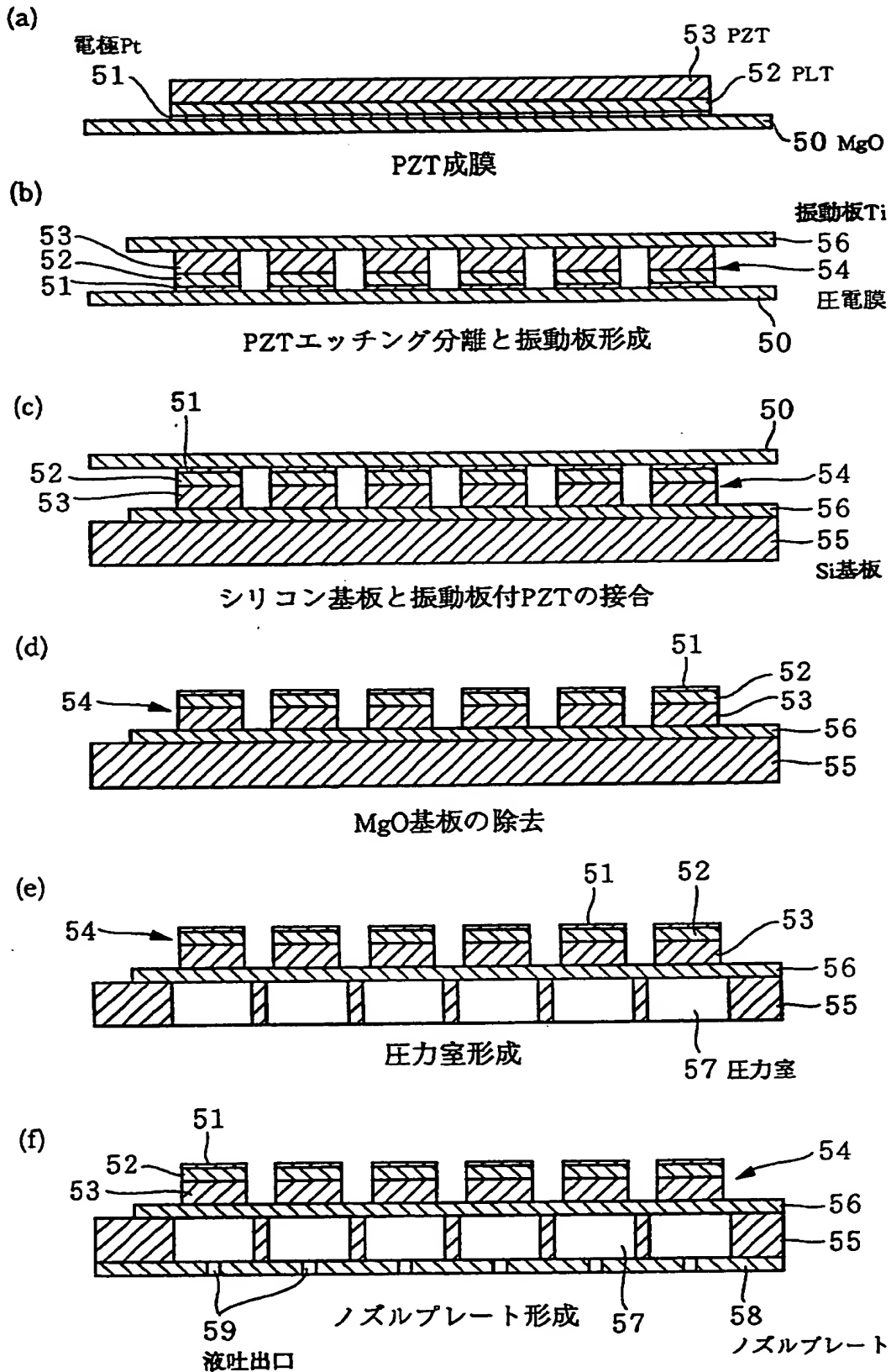
【図 8】



【図9】



【図10】





【図 1 1】

	基板	振動板	緩衝膜	電極	第一層
PZT (100) 単結晶	Si(100)	YSZ	TiO <sub>2</sub>	Pt	PbTiO <sub>3</sub>
	Si(111)	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SRO	PLT
	MgO(100)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiN	Au	BaTiO <sub>3</sub>
	SrTiO <sub>3</sub> (100)	Ti/Cr/SUS	ZrN	Cr/SUS/Ti	CaTiO <sub>3</sub>
	SiO <sub>2</sub>	BdopedSi			
PZT (111) 単結晶	Si(100)	YSZ	TiO <sub>2</sub>	Pt	PbTiO <sub>3</sub>
	Si(111)	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SRO	PLT
	MgO(111)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiN	Au	BaTiO <sub>3</sub>
	SrTiO <sub>3</sub> (111)	Ti/Cr/SUS	ZrN	Cr/SUS/Ti	CaTiO <sub>3</sub>
		BdopedSi			

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 圧電素子を構成する圧電膜や振動板等を薄膜化することで半導体プロセスで一般に用いられている微細加工を可能とし、長尺でかつ高密度に形成された液吐出口を有する液体噴射記録ヘッドおよびその製造方法を実現する。

【解決手段】 液吐出口 2 と圧力室 3 と、P b、T i および Z r を有する圧電膜 9 とその両側に設けられた電極 7、8 からなる圧電振動部 1 0 とを備え、圧電膜 9 は、それぞれペロブスカイト構造を有しかつ互いに接するように形成された第 1 層 1 1 と第 2 層 1 2 とを含んでなり、第 1 層 1 1 を Z r を含まない P b T i O<sub>3</sub> または P L T、あるいは Z r の含有量が第 2 層 1 2 の Z r の含有量に比較して少ない層とし、第 2 層 1 2 を P Z T として、成膜時の温度を 5 0 0℃以上とし、成膜時の温度から少なくとも 4 5 0℃までの間を 3 0℃/m i n 以上の冷却速度で急速冷却して成膜し、単一配向結晶あるいは単結晶 P Z T を形成する。

【選択図】 図 1

【書類名】 手続補正書  
 【提出日】 平成13年 6月19日  
 【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2000-185795

【補正をする者】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【補正をする者】

【識別番号】 500020623

【氏名又は名称】 和佐 清孝

【代理人】

【識別番号】 100095991

【弁理士】

【氏名又は名称】 阪本 善朗

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 特許請求の範囲

【補正方法】 変更

【補正の内容】 1

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 0 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】 6

【手続補正 3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 0 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】 7

【手続補正 4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0010

【補正方法】 変更

【補正の内容】 8

【手続補正 5】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0011

【補正方法】 変更

【補正の内容】 9

【手続補正 6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0012

【補正方法】 変更

【補正の内容】 10

【手続補正 7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0013

【補正方法】 変更

【補正の内容】 11

【手続補正 8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0014

【補正方法】 変更

【補正の内容】 12

【手続補正 9】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0015

【補正方法】 変更

【補正の内容】 13

【手続補正 10】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0016

【補正方法】 変更

【補正の内容】 14

【手続補正 11】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0020

【補正方法】 変更

【補正の内容】 15

【手続補正 12】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0025

【補正方法】 変更

【補正の内容】 16

【手続補正 13】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0026

【補正方法】 変更

【補正の内容】 17

【手続補正 14】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0027

【補正方法】 変更

【補正の内容】 18

【手続補正 15】

【補正対象書類名】 明細書  
【補正対象項目名】 0 0 2 8  
【補正方法】 変更  
【補正の内容】 19

【手続補正 16】

【補正対象書類名】 明細書  
【補正対象項目名】 0 0 4 0  
【補正方法】 変更  
【補正の内容】 20  
【ブループの要否】 要

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持基体と該支持基体上に支持された圧電膜からなり、前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有し互いに接するようにあるいは中間層を介在させて積層するように形成された第 1 層とジルコニウムを有する第 2 層とを含み、該圧電膜となる薄膜形成時の温度を 5 0 0 ℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも 4 5 0 ℃までの間を 3 0 ℃／min 以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする圧電素子構造。

【請求項 2】 前記第 1 層がジルコニウムを有していないことを特徴とする請求項 1 記載の圧電素子構造。

【請求項 3】 前記中間層は、前記第 1 層と前記第 2 層とに接してそれらの層の間に介在し、ジルコニウム濃度が傾斜的に増加することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の圧電素子構造。

【請求項 4】 前記第 1 層のジルコニウム含有量が前記第 2 層のジルコニウム含有量に比較して少ないことを特徴とする請求項 1 記載の圧電素子構造。

【請求項 5】 液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタンおよびジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、

前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有し互いに接するよう形成されたジルコニウムを有していない第 1 層とジルコニウムを有する第 2 層とを含んでなり、該圧電膜となる薄膜形成時の温度を 5 0 0 ℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも 4 5 0 ℃までの間を 3 0 ℃／min 以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする液体噴射記録ヘッド。

【請求項 6】 液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタンおよびジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、

前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有し互いに接するように形成された第1層と第2層とを含んでなり、前記第1層のジルコニウムの含有量が前記第2層のジルコニウムの含有量に比較して少なく、該圧電膜となる薄膜形成時の温度を500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする液体噴射記録ヘッド。

【請求項7】 液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタンおよびジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、

前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有し互いに接するように形成されたジルコニウムを有していない第1層とジルコニウム濃度が傾斜的に増加する中間層とジルコニウムを有する第2層とを含んでなり、該圧電膜となる薄膜形成時の温度を500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする液体噴射記録ヘッド。

【請求項8】 前記第2層におけるジルコニウム／チタン比が、30／70以上70／30以下に設定されていることを特徴とする請求項5ないし7のいずれか1項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項9】 前記圧電膜が単一配向結晶あるいは単結晶であることを特徴とする請求項5ないし8のいずれか1項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項10】 前記圧電膜が(100)方向に配向して形成されていることを特徴とする請求項5ないし9のいずれか1項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項11】 前記圧電膜が(111)方向に配向し、前記電極は櫛形にあるいは全面に形成されていることを特徴とする請求項5ないし9のいずれか1項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項12】 前記圧電膜が、10μm以下の厚さに形成されている請求項5ないし11のいずれか1項に記載の液体噴射記録ヘッド。



【請求項 1 3】 前記圧電膜が、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚さに形成されている請求項 5 ないし 1 1 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 1 4】 前記圧電膜の第 1 層が $30\text{ nm}$ 以上 $100\text{ nm}$ 以下の厚さに形成されている請求項 1 3 記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 1 5】 前記圧電振動部は振動板を備えていることを特徴とする請求項 5 ないし 1 4 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 1 6】 前記振動板が、ニッケル、クロム、アルミニウム、チタン、ジルコンおよびそれらの酸化物や窒化物、シリコン、シリコン酸化物、高分子有機物、Y S Z からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの材料あるいはそれらの積層体からなることを特徴とする請求項 1 5 記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 1 7】 前記振動板は、圧力室を構成する本体部基板の上部にイオン注入により振動板特性を持たせて形成されていることを特徴とする請求項 1 5 記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 1 8】 前記振動板がシリコン単結晶基板上にエピタキシャル成長して形成されていることを特徴とした請求項 1 5 記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 1 9】 前記圧電膜の第 2 層が、ニオブおよびスズ、マンガンを含み反強誘電性を有することを特徴とする請求項 5 ないし 1 8 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 2 0】 前記圧電膜の両側に設けられた電極層は、白金、イリジウムまたは導電酸化物、導電窒化物で形成されていることを特徴とする請求項 5 ないし 1 9 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 2 1】 前記本体部は、複数の液吐出口と各液吐出口にそれぞれ対応して設けられた複数の圧力室を有し、前記圧電膜の両側に設けられた電極のうち少なくとも一方の電極を前記圧力室に対応するように分離して設けることにより各圧力室に対応した圧電振動部を構成することを特徴とする請求項 5 ないし 2 0 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 2 2】 前記圧電膜を前記圧力室に対応するように分離して設け、一方の電極を前記分離された各圧電膜上に形成することを特徴とする請求項 2 1 記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 2 3】 前記圧電振動部は、その周辺部が圧力室の周辺部と、接着剤等を介さずに直接接合されていることを特徴とする請求項 5 ないし 2 2 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッド。

【請求項 2 4】 液吐出口と該液吐出口に接続され一部に開口部が形成された圧力室とを有する本体部と、前記開口部を塞ぐように設けられた圧電振動部とを備えた液体噴射記録ヘッドの製造方法であって、

基板上に振動板および電極を形成する工程と、

該電極上に鉛およびチタンを含むペロプスカイト構造を有する第 1 層を形成し該第 1 層上にジルコニウムと鉛およびチタンとを含むペロプスカイト構造を有する第 2 層を形成する時の温度を 5 0 0 ℃以上とし、該温度から少なくとも 4 5 0 ℃までの間を 3 0 ℃／min 以上の冷却速度で急速冷却することにより、前記第 1 層と第 2 層を含む圧電膜を形成する工程と、

該圧電膜形成後に圧力室に応じて該圧電膜を分離する分離工程と、

分離された圧電膜に上部の電極を形成し、該圧電膜に対応して圧力室を形成する工程と、

液吐出口が形成されたノズルプレートとを接合する接合工程と、

を含み、前記圧電膜を形成する工程において、前記第 1 層を、ジルコニウムを含まないように、または、前記第 2 層に比較してジルコニウムの量が少なくなるように形成することを特徴とする液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項 2 5】 液吐出口と該液吐出口に接続され一部に開口部が形成された圧力室とを有する本体部と、前記開口部を塞ぐように設けられた圧電振動部とを備えた液体噴射記録ヘッドの製造方法であって、

支持基板上に鉛およびチタンを含むペロプスカイト構造を有する第 1 層を形成し該第 1 層上にジルコニウムと鉛およびチタンとを含むペロプスカイト構造を有する第 2 層を形成する時の温度を 5 0 0 ℃以上とし、該温度から少なくとも 4 5 0 ℃までの間を 3 0 ℃／min 以上の冷却速度で急速冷却して前記第 1 層と第 2 層を含む圧電膜を形成して、前記支持基板上に前記圧電膜を有する圧電振動部を形成する工程と、

前記本体部の前記開口部の周辺部と前記圧電振動部の周辺部とを接着剤を用い

ずに対向させて接合する工程と、

該工程後に前記支持基板を除去する工程と、  
を含み、前記圧電振動部を形成する工程において、前記第 1 層を、ジルコニウム  
を含まないように、または、前記第 2 層に比較してジルコニウムの量が少なくな  
るように形成することを特徴とする液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項 2 6】 前記第 1 層、第 2 層、振動板および電極を、スパッタリン  
グおよび C V D 法を含む気相法により形成することを特徴とする請求項 2 5 記載  
の液体噴射記録ヘッドの製造方法。

【請求項 2 7】 前記基板としてシリコン基板を用い、前記基板を塩酸と硝  
酸の混酸を用いたエッチングにより除去して内部を圧力室とすることを特徴とす  
る請求項 2 4 ないし 2 6 のいずれか 1 項に記載の液体噴射記録ヘッドの製造方法

。 【請求項 2 8】 前記基板をフッ酸系溶液または水酸化カリウム溶液を用い  
てエッチングにより除去することを特徴とする請求項 2 7 記載の液体噴射記録ヘ  
ッドの製造方法。

## 【 0 0 0 3 】

一般に、圧電素子を用いた液体噴射記録ヘッドは、例えば、記録液供給室に連通した圧力室とその圧力室に連通した液吐出口とを備え、その圧力室に圧電素子が接合された振動板が設けられて構成されている。このような構成を備える液体噴射記録ヘッドにおいて、圧電素子に所定の電圧を印加して圧電素子を伸縮させることにより、たわみ振動を起こさせて圧力室内の記録液を圧縮することにより液吐出口から液滴を吐出させている。現在、カラーのインクジェット記録装置が普及してきたが、その印字性能の向上、特に高解像度化および高速印字、さらには記録ヘッドの長尺化が求められている。そのため、記録ヘッドを微細化したマルチノズルヘッド構造を用いて高解像度および高速印字を実現することが試みられている。記録ヘッドを微細化するためには、記録液を吐出させるための圧電素子を小型化することが必要になる。さらには、全体のプロセスを一貫した半導体成膜プロセスで完結することが、低コストで精度の高い長尺の記録ヘッドを提供することを可能にする。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の圧電素子構造は、支持基体と該支持基体上に支持された圧電膜からなり、前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有し互いに接するようにあるいは中間層を介在させて積層するように形成された第1層とジルコニウムを有する第2層とを含み、該圧電膜となる薄膜形成時の温度を500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

本発明の圧電素子構造においては、前記第 1 層がジルコニウムを有していないことが好ましく、あるいは、前記第 1 層のジルコニウム含有量が前記第 2 層のジルコニウム含有量に比較して少ないことが好ましい。また、前記中間層は、前記第 1 層と前記第 2 層とに接してそれらの層の間に介在し、ジルコニウム濃度が傾斜的に増加することが好ましい。

【0011】

このように圧電膜をそれぞれペロブスカイト構造を有し互いに接するようにあるいは中間層を介在させて積層するように形成された第1層と第2層を含んで構成し、これらを高温成膜および急速冷却することにより、大きな圧電定数を有する単結晶のPZT薄膜を得ることができ、圧電特性を良好にしかつ薄くすることができ、微細加工を可能にする。

## 【 0 0 1 2 】

また、本発明の第 1 の液体噴射記録ヘッドは、液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタンおよびジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有し互いに接するように形成されたジルコニウムを有していない第 1 層とジルコニウムを有する第 2 層とを含んでなり、該圧電膜となる薄膜形成時の温度を 5 0 0 ℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも 4 5 0 ℃までの間を 3 0 ℃／m i n 以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする。



## 【 0 0 1 3 】

本発明の第2の液体噴射記録ヘッドは、液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタンおよびジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有し互いに接するように形成された第1層と第2層とを含んでなり、前記第1層のジルコニウムの含有量が前記第2層のジルコニウムの含有量に比較して少なく、該圧電膜となる薄膜形成時の温度を500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする。

## 【 0 0 1 4 】

本発明の第3の液体噴射記録ヘッドは、液吐出口と該液吐出口に接続された圧力室とを有する本体部と、鉛、チタンおよびジルコニウムを有する圧電膜と該圧電膜の両側に設けられた電極とを含んでなり前記圧力室の一部に設けられた圧電振動部とを備え、前記圧電振動部をたわみ振動させることにより前記液吐出口から記録液を吐出させる液体噴射記録ヘッドにおいて、前記圧電膜が、それぞれペロブスカイト構造を有し互いに接するように形成されたジルコニウムを有していない第1層とジルコニウム濃度が傾斜的に増加する中間層とジルコニウムを有する第2層とを含んでなり、該圧電膜となる薄膜形成時の温度を500℃以上とし、薄膜形成時の温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して形成されていることを特徴とする。

【0015】

このように構成される液体噴射記録ヘッドにおいては、圧電膜をそれぞれペロブスカイト構造を有し互いに接するようにあるいは中間層を介在させて積層するように形成された第1層と第2層とを含んで構成し、これらを高温成膜および急速冷却することにより、 $Z_r$ を含む第2層を良質でかつ薄くしかも大きな圧電定数を有するように形成することができ、圧電膜の微細加工が可能となり、液体噴射記録ヘッドをきわめて高密度に、かつ小型で軽量にそして長尺に形成することができる。

【 0 0 1 6 】

本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、圧電膜の圧電係数をさらに高めるために、前記第 2 層におけるジルコニウム／チタン比が、3 0 / 7 0 以上 7 0 / 3 0 以下に設定されていることが好ましく、また、前記圧電膜は、圧電膜を構成する材料の固有の圧電定数を効果的に利用することができるように、単一配向結晶あるいは単結晶であることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

本発明の液体噴射記録ヘッドにおいては、前記振動板が圧力室を構成する本体部基板の上部にイオン注入により振動板特性を持たせて形成されていることが好ましく、特にシリコン単結晶基板の表層にボロンを過剰にドーピングして振動板として用いることで、シリコン単結晶基板上に直接電極を形成して、二層構造の圧電膜を（1 0 0）あるいは（1 1 1）方向に配向させて形成することができる。

【 0 0 2 5 】

さらに、本発明の液体噴射記録ヘッドの製造方法は、液吐出口と該液吐出口に接続され一部に開口部が形成された圧力室とを有する本体部と、前記開口部を塞ぐように設けられた圧電振動部とを備えた液体噴射記録ヘッドの製造方法であって、基板上に振動板および電極を形成する工程と、該電極上に鉛およびチタンを含むペロプスカイト構造を有する第1層を形成し該第1層上にジルコニウムと鉛およびチタンとを含むペロプスカイト構造を有する第2層を形成する時の温度を500℃以上とし、該温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却することにより、前記第1層と第2層を含む圧電膜を形成する工程と、該圧電膜形成後に圧力室に応じて該圧電膜を分離する分離工程と、分離された圧電膜に上部の電極を形成し、該圧電膜に対応して圧力室を形成する工程と、液吐出口が形成されたノズルプレートを接合する接合工程と、を含み、前記圧電膜を形成する工程において、前記第1層を、ジルコニウムを含まないように、または、前記第2層に比較してジルコニウムの量が少なくなるように形成することを特徴とする。

## 【 0 0 2 6 】

本発明の液体噴射記録ヘッドの製造方法は、液吐出口と該液吐出口に接続され一部に開口部が形成された圧力室とを有する本体部と、前記開口部を塞ぐように設けられた圧電振動部とを備えた液体噴射記録ヘッドの製造方法であって、支持基板上に鉛およびチタンを含むペロプスカイト構造を有する第1層を形成し該第1層上にジルコニウムと鉛およびチタンとを含むペロプスカイト構造を有する第2層を形成する時の温度を500℃以上とし、該温度から少なくとも450℃までの間を30℃/min以上の冷却速度で急速冷却して前記第1層と第2層を含む圧電膜を形成して、前記支持基板上に前記圧電膜を有する圧電振動部を形成する工程と、前記本体部の前記開口部の周辺部と前記圧電振動部の周辺部とを接着剤を用いずに対向させて接合する工程と、該工程後に前記支持基板を除去する工程と、を含み、前記圧電振動部を形成する工程において、前記第1層を、ジルコニウムを含まないように、または、前記第2層に比較してジルコニウムの量が少なくなるように形成することを特徴とする。

【 0 0 2 7 】

本発明の液体噴射記録ヘッドの製造方法においては、前記第1層、第2層、振動板および電極を、スパッタリングおよびCVD法を含む気相法により形成することが好ましく、第1層と第2層からなる圧電膜を精度よくかつ良質に形成することが可能になる。



【 0 0 2 8 】

本発明の液体噴射記録ヘッドの製造方法においては、基板としてシリコン基板を用い、前記基板を塩酸と硝酸の混酸を用いたエッチングにより除去して内部を圧力室とすることが好ましい。

【 0 0 4 0 】

例えば、図 2 の ( a ) に示すように、支持基板上に第 1 層 1 1 として  $PbTiO_3$  または  $PLT$  を成膜し、その上に第 2 層 1 2 として  $PZT$  を成膜する際に、成膜時（薄膜形成時）の温度を  $600^{\circ}C$  とし、該成膜時の温度から少なくとも  $450^{\circ}C$  までの間の冷却速度を種々に変更して成膜した時の  $PZT$  の配向率を調べた結果を図 3 および図 4 に示す。

図 3 には、 $MgO(100)/Pt$  からなる支持基板上に、（第 1 層としての） $PbTiO_3$  を  $0.2\mu m$  成膜し、その上に（第 2 層としての） $PZT$  を  $2.8\mu m$  成膜する時に、成膜時（薄膜形成時）の温度を  $600^{\circ}C$  とし、該成膜時の温度から  $450^{\circ}C$  までの間の冷却速度を種々に変更して成膜した時の  $PZT$  の配向率を調べた結果を示す。この際に、 $c$  軸に配向した  $Pt$  上に  $PbTiO_3$  を冷却速度を変えて成膜した場合、その冷却速度によって、 $PbTiO_3$  の配向の向きが、 $a$  軸であったり  $c$  軸であったり、さらにはそれらの混在であったりする。さらに、その上に  $PZT$  を形成する場合、連続であれ、不連続であれ、同様に冷却速度の影響を受けた軸配向の単結晶膜が得られる。特に、冷却速度を緩慢にした場合は、その上の膜は単一配向結晶あるいは単結晶成長は得られていない。その理由は定かではないが、 $X$  線の解析から  $a$  軸配向の部分が見られる場合がある。しかし、 $30^{\circ}C/min$  以上の冷却速度で急速冷却することにより、 $Zr$  を含んでいる  $PZT$  を良質でかつ薄くしかも  $c$  軸配向率は  $80\%$  以上となり、大きな圧電定数を有する  $c$  軸配向単結晶を形成することができる。さらに、冷却速度を  $60^{\circ}C/min$  にすると、 $c$  軸配向率は  $95\%$  以上になる。このように  $30^{\circ}C/min$  以上の冷却速度で急速冷却することにより、 $c$  軸に配向した大きな圧電定数を有する単結晶の  $PZT$  薄膜を形成することができる。

また、図 4 には、 $Si(111)/YSZ(111)/Pt$  からなる支持基板上に、（第 1 層としての） $PbTiO_3$  を  $0.2\mu m$  成膜し、その上に（第 2 層としての） $PZT$  を  $2.8\mu m$  成膜する時に、成膜時（薄膜形成時）の温度を  $600^{\circ}C$  とし、該成膜時の温度から  $450^{\circ}C$  までの間の冷却速度を種々に変更して成膜した時の  $PZT$  の配向率を調べた結果を示す。この結果からも分かるように、成膜時の温度を  $600^{\circ}C$  とし、しかも冷却速度を成膜時の温度から  $450^{\circ}C$  ま

での間を  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$  以上の冷却速度で急速冷却すると、 $(111)$  軸配向率は  $80\%$  以上となり、 $\text{Zr}$  を含んでいる  $\text{PZT}$  を良質でかつ薄くしかも大きな圧電定数を有する  $(111)$  軸配向の単結晶を形成することができる。さらに、冷却速度を  $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$  にすると、 $(111)$  軸配向率は  $95\%$  以上になる。このように  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$  以上の冷却速度で急速冷却することにより、 $(111)$  軸に配向した大きな圧電定数を有する単結晶の  $\text{PZT}$  薄膜を形成することができる。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-185795
受付番号	50100880602
書類名	手続補正書
担当官	田口 春良 1617
作成日	平成13年 6月22日

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名又は名称】	キャノン株式会社

【補正をする者】

【識別番号】	500020623
【住所又は居所】	奈良市千代ヶ丘2丁目7番地の27
【氏名又は名称】	和佐 清孝

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100095991
【住所又は居所】	東京都文京区千駄木1丁目20番8号 木下ビル 3階 阪本特許事務所
【氏名又は名称】	阪本 善朗

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
氏 名 キヤノン株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [500020623]

1. 変更年月日 2000年 1月13日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 奈良市千代ヶ丘2丁目7番地の27  
氏 名 和佐 清孝